

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): SATO, Takaya et al.

Application No.:

Group:

Filed: January 15, 2002

Examiner:

For: BATTERY ACTIVE MATERIAL POWDER MIXTURE, ELECTRODE
COMPOSITION FOR BATTERIES, SECONDARY CELL ELECTRODE,
SECONDARY CELL, CARBONACEOUS MATERIAL POWDER MIXTURE ...



L E T T E R

Assistant Commissioner for Patents
Box Patent Application
Washington, D.C. 20231

January 15, 2002
0171-0811P-SP

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55(a), the
applicant hereby claims the right of priority based on the following
application(s):

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2001-008890	01/17/01

A certified copy of the above-noted application(s) is(are)
attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this,
concurrent, and future replies, to charge payment or credit any
overpayment to deposit Account No. 02-2448 for any additional fees
required under 37 C.F.R. 1.16 or under 37 C.F.R. 1.17; particularly,
extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By: 

GERALD M. MURPHY, JR.

Reg. No. 28,977

P. O. Box 747

Falls Church, Virginia 22040-0747

Attachment
(703) 205-8000
/sll

SATO, Takaya et al.
January 15, 2002
BSKB, LLP
(703) 205-8000
0171-0811P
10P1

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 1月17日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-008890

出 願 人

Applicant(s):

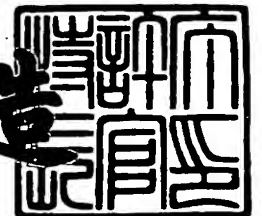
日清紡績株式会社



2001年 9月18日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3086022

【書類名】 特許願
【整理番号】 12637
【提出日】 平成13年 1月17日
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿
【国際特許分類】 H01M 10/40
【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 佐藤 貴哉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 中田 英憲

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 吉田 浩

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 圓尾 龍哉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県千葉市緑区大野台 1-2-3 日清紡績株式会社
研究開発センター内

【氏名】 皆見 重徳

【特許出願人】

【識別番号】 000004374

【氏名又は名称】 日清紡績株式会社

【代理人】

【識別番号】 100079304

【弁理士】

【氏名又は名称】 小島 隆司

【選任した代理人】

【識別番号】 100103595

【弁理士】

【氏名又は名称】 西川 裕子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003207

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電池用活物質混合粉体、電極組成物、二次電池用電極及び二次電池並びに電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体、分極性電極組成物、分極性電極及び電気二重層キャパシタ

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の電池用活物質の周囲に、平均粒径が $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ で、上記活物質より平均粒径の小さい導電性粉末物質が付着してなることを特徴とする電池用活物質混合粉体。

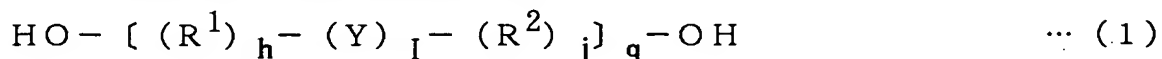
【請求項 2】 電池用活物質と導電性粉末物質とを混合容器に収容し、この混合容器を自転かつ公転させながら乾式混合して得られることを特徴とする電池用活物質混合粉体。

【請求項 3】 電池用活物質 100 質量部に対して導電性粉末物質を 0.1 ～ 20 質量部添加した請求項 2 記載の電池用活物質混合粉体。

【請求項 4】 平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の電池用活物質の周囲に、平均粒径が $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ で、上記活物質より平均粒径の小さい導電性粉末物質が付着してなる請求項 2 又は 3 記載の電池用活物質混合粉体。

【請求項 5】 請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の電池用活物質混合粉体をバインダーポリマーと自転かつ公転する混合容器中で湿式混合して得られることを特徴とする電極組成物。

【請求項 6】 バインダーポリマーが、(A) 分子中に少なくとも 1 個の (メタ) アクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不飽和アルコールと、(B) 下記一般式 (1) で示されるポリオール化合物と、(C) ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて (D) 鎖延長剤とを反応させてなる不飽和ポリウレタン化合物である請求項 5 記載の電極組成物。



〔式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基又はエーテル基を含有していてもよい炭素数 $1 \sim 10$ の二価炭化水素基を示し、 Y は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NR}^3\text{CO}-$ (R^3 は水素原子又は炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基を示す)、 $-\text{O}-$ 又はアリーレン基を示し、 h 、 i 、 j はそれぞれ 0 又

は1～10、qは1以上の整数を示す。]

【請求項7】 バインダーポリマーが相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料である請求項5記載の電極組成物。

【請求項8】 相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料が、ヒドロキシアルキル多糖類誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、又はポリグリシドール誘導体と、架橋可能な官能基を有する化合物とを含み、該架橋可能な官能基を有する化合物の一部若しくは全部が請求項6記載の不飽和ポリウレタン化合物である請求項7記載の電極組成物。

【請求項9】 バインダーポリマーが下記一般式(2)で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂である請求項5記載の電極組成物。

【化1】



(式中、rは3～5、sは5以上の整数を示す。)

【請求項10】 バインダーポリマーがフッ素系高分子材料である請求項5記載の電極組成物。

【請求項11】 請求項5乃至10のいずれか1項記載の電極組成物を集電体上に塗布してなることを特徴とする二次電池用電極。

【請求項12】 請求項11記載の二次電池用電極と、電解質とを含むことを特徴とする二次電池。

【請求項13】 平均粒径が0.1～100μmの電気二重層キャパシタ用炭素材料の周囲に、平均粒径が10nm～10μmで、上記炭素材料より平均粒径の小さい導電性粉末物質が付着してなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体。

【請求項14】 電気二重層キャパシタ用炭素材料と導電性粉末物質とを混合容器に収容し、この混合容器を自転かつ公転させながら乾式混合して得られることを特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体。

【請求項15】 電気二重層キャパシタ用炭素材料100質量部に対して導電性粉末物質を0.1～20質量部添加した請求項14記載の電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体。

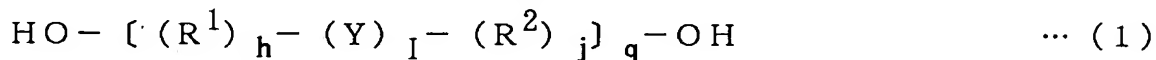
【請求項16】 平均粒径が0.1～100 μ mの電気二重層キャパシタ用炭素材料の周囲に平均粒径10nm～10 μ mで、上記炭素材料より平均粒径の小さい導電性粉末物質が付着してなる請求項14又は15記載の電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体。

【請求項17】 電気二重層キャパシタ用炭素材料の充填密度が1.0g/cm³以下であり、かつ平均粒径が0.1～100 μ mである請求項13乃至16のいずれか1項記載の電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体。

【請求項18】 電気二重層キャパシタ用炭素材料が、メソフェーズピッチ系炭素材料、PAN系炭素材料、気相成長系炭素材料、レーヨン系炭素材料又はピッチ系炭素材料をアルカリ金属化合物を用いてアルカリ賦活した後、粉碎して得られる活性炭である請求項13乃至17のいずれか1項記載の電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体。

【請求項19】 請求項13乃至18のいずれか1項記載の電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体をバインダーポリマーと自転かつ公転する混合容器中で湿式混合して得られることを特徴とする分極性電極組成物。

【請求項20】 バインダーポリマーが、(A)分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不飽和アルコールと、(B)下記一般式(1)で示されるポリオール化合物と、(C)ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて(D)鎖延長剤とを反応させてなる不飽和ポリウレタン化合物である請求項19記載の分極性電極組成物。



〔式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基又はエーテル基を含有していてもよい炭素数1～10の二価炭化水素基を示し、Yは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NR}^3\text{CO}-$ (R^3 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す)、 $-\text{O}-$ 又はアリーレン基を示し、h, i, jはそれぞれ0又は1～10、qは1以上の整数を示す。〕

【請求項 2 1】 バインダーポリマーが相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料である請求項 1 9 記載の分極性電極組成物。

【請求項 2 2】 相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料が、ヒドロキシアルキル多糖類誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、又はポリグリシドール誘導体と、架橋可能な官能基を有する化合物とを含み、該架橋可能な官能基を有する化合物の一部若しくは全部が請求項 2 0 記載の不飽和ポリウレタン化合物である請求項 2 1 記載の分極性電極組成物。

【請求項 2 3】 バインダーポリマーが下記一般式 (2) で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂である請求項 1 9 記載の分極性電極組成物。

【化 2】



(式中、 r は 3 ～ 5、 s は 5 以上の整数を示す。)

【請求項 2 4】 バインダーポリマーがフッ素系高分子材料である請求項 1 9 記載の分極性電極組成物。

【請求項 2 5】 請求項 1 9 乃至 2 4 のいずれか 1 項記載の分極性電極組成物を集電体上に塗布してなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極。

【請求項 2 6】 請求項 2 5 記載の分極性電極と、電解質とを含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電池用活物質、電極組成物、二次電池用電極及び二次電池並びに電気二重層キャパシタ用炭素材料、分極性電極組成物、分極性電極及び電気二重層キャパシタに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】

リチウムイオン二次電池は、通常、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な炭素等のリチウムイオン保持体を負極活物質として用いると共に、 LiCoO_2 、 LiNiO_2 等の化学式 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_2$ （但し、MはCo、Ni、Mn、V、Fe、又はTiを示し、xは0.2 \leq x \leq 2.5、yは0.8 \leq y \leq 1.25の範囲である）で示されるリチウム含有複酸化物の粉末を正極活物質として用いている。

【0003】

この場合、リチウム含有複酸化物の電子伝導性はあまり良好ではないため、粉末状又は繊維状の黒鉛やカーボンプラック等の炭素材からなる導電剤を正極材に添加することが提案されているが、導電剤を単に正極材に添加しただけでは、炭素材と活物質粉末との接触面積が十分に得られないので、電子伝導性を高めるには限界があった。

【0004】

このため、特開平2-262243号公報には、微粉末状又は繊維状の炭素材からなる導電性物質をリチウム含有複酸化物粉末の表面に固定することが提案されている。

【0005】

しかしながら、上記のように炭素材をリチウム含有複酸化物粉末の表面に固定しても、微粉末の炭素材とリチウム含有複酸化物粉末との接触は、点接触になる。また、繊維状の炭素材とリチウム含有複酸化物粉末との接触は、線接触になる。従って、いずれにしても炭素材とリチウム含有複酸化物粉末とを十分に接触させることは困難であり、そのため、リチウム含有複酸化物と集電体との間での電子の移動を速やかにするには限界があり、電池の放電容量を十分に高めることができなかった。

【0006】

一方、炭素材とリチウム含有複酸化物粉末との接触面積を高めるためには、炭素材からなる導電剤の量を増やすことも考えられるが、導電剤の量を増やすと、活物質であるリチウム含有複酸化物粉末の量が低下し、電池のエネルギー密度が低下してしまうという問題がある。

【0007】

かかる問題を解決すべく、リチウム含有複酸化物粉末の表面に薄膜の状態でカーボン、Al、Au、Ni等の導電性物質を固定することによって、エネルギー密度を低くすることなく、リチウム含有複酸化物と導電性物質との接触面積を大きくし、リチウム含有複酸化物と集電体との間での電子の移動を速やかにし、電池の放電容量を高めることが提案されている（特開平11-307083号公報）。

【0008】

しかしながら、上記提案では、蒸着又はスパッタリングによりカーボン、Al、Au、Ni等の導電性物質の薄膜を形成する工程が加わるため、煩雑、かつ製造コストがかかり、工業生産的に不利である。また、形成した導電性薄膜の膜厚が厚くなりすぎると電子伝導性は改善されるものの、リチウム含有複酸化物の持つリチウムイオンを吸蔵、放出するサイトまで導電性物質によりコートされてしまい、リチウムイオンの移動に制限がかかり、結果的に電池の充放電容量が小さくなってしまうという危惧があり、充分満足し得る性能を有する二次電池が得られていないのが現状である。

【0009】

そして、上記のような問題点は、リチウム二次電池の正極に限ったことではなく、負極や電気二重層キャパシタ用分極性電極においても同様であり、その可及的速やかな解決が望まれている。

【0010】

本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、電極のインピーダンスを低くし得、電池のレート特性を向上させることができる電池用活物質、電極組成物、二次電池用電極及び二次電池、並びに一度に流せる電流量が大きく、パワー密度が向上した電気二重層キャパシタを得ることができる電気二重層キャパシタ用炭素材料、分極性電極組成物、分極性電極及びこれらから組み立てられた高性能な電気二重層キャパシタを提供することを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】

本発明者は、上記目的を達成するため電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料と導電性粉末物質の乾式混合において、規則混合状態を作るべく鋭意検討を行った結果、電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料と導電性粉末物質とを混合容器に収容し、この混合容器を自転かつ公転させる遊星式混合機を用いて乾式混合することにより、被混合粒子間に摩擦帯電が起こり、凝集していた導電性粉末物質が一次粒子に分散し、平均粒径の大きい電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料の周囲に付着することを知見した。

【 0 0 1 2 】

また、平均粒径 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の導電性粉末物質を用いると共に、電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料の平均粒径を導電性粉末物質より大きく、 $1 \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ とすると、粒子の運動が粒径の 3 乗に支配される体積効果から 2 乗に比例する表面積効果に変わり、静電気力の影響が大きくなり、付着性粉体の規則混合状態を作りやすくすることを知見した。

【 0 0 1 3 】

そして、本発明者が、上記知見に基づき更に鋭意検討を進めた結果、自転かつ公転させながら混合を行う混合機を用いて乾式攪拌を行うことによって、電池用活物質及び電気二重層キャパシタ用炭素材料の周囲に平均粒径 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の導電性物質を付着した規則混合状態を達成し得、電池用活物質及び電気二重層キャパシタ用炭素材料の持つイオンを吸蔵・放出するサイトを残した状態で、かつ導電性物質の量を増加させることなく、電池用活物質及び電気二重層キャパシタ用炭素材料と導電性物質との接触面積を高め、高い電子伝導性を持つ二次電池及び電気二重層キャパシタ用活物質混合粉体が得られ、これらを用いることにより優れた性能を有する二次電池用電極及び二次電池並びに分極性電極及び電気二重層キャパシタが得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【 0 0 1 4 】

従って、本発明は、下記の電池用活物質混合粉体、電極組成物、二次電池用電極及び二次電池並びに電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体、分極性電極組成物、分極性電極及び電気二重層キャパシタを提供する。

請求項 1 :

平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の電池用活物質の周囲に、平均粒径が $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ で、上記活物質より平均粒径の小さい導電性粉末物質が付着してなることを特徴とする電池用活物質混合粉体。

請求項 2 :

電池用活物質と導電性粉末物質とを混合容器に収容し、この混合容器を自転かつ公転させながら乾式混合して得られることを特徴とする電池用活物質混合粉体。

請求項 3 :

電池用活物質 100 質量部に対して導電性粉末物質を 0.1 ~ 20 質量部添加した請求項 2 記載の電池用活物質混合粉体。

請求項 4 :

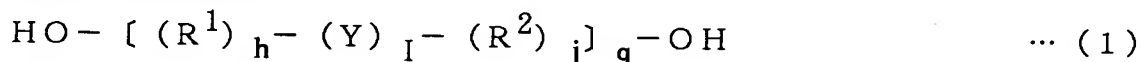
平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ の電池用活物質の周囲に、平均粒径が $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ で、上記活物質より平均粒径の小さい導電性粉末物質が付着してなる請求項 2 又は 3 記載の電池用活物質混合粉体。

請求項 5 :

請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 項記載の電池用活物質混合粉体をバインダーポリマーと自転かつ公転する混合容器中で湿式混合して得られることを特徴とする電極組成物。

請求項 6 :

バインダーポリマーが、(A) 分子中に少なくとも 1 個の (メタ) アクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不飽和アルコールと、(B) 下記一般式 (1) で示されるポリオール化合物と、(C) ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて (D) 鎖延長剤とを反応させてなる不飽和ポリウレタン化合物である請求項 5 記載の電極組成物。



〔式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基又はエーテル基を含有していてもよい炭素数 $1 \sim 10$ の二価炭化水素基を示し、 Y は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NR}^3\text{CO}-$ (R^3 は水素原子又は炭素数 $1 \sim 4$ のアルキル基を示す)、 $-\text{O}-$ 又はアリーレン基を示し、 h 、 i 、 j はそれぞれ 0 又

は 1 ～ 10、q は 1 以上の整数を示す。]

請求項 7：

バインダーポリマーが相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料である請求項 5 記載の電極組成物。

請求項 8：

相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料が、ヒドロキシアルキル多糖類誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、又はポリグリシドール誘導体と、架橋可能な官能基を有する化合物とを含み、該架橋可能な官能基を有する化合物の一部若しくは全部が請求項 6 記載の不飽和ポリウレタン化合物である請求項 7 記載の電極組成物。

請求項 9：

バインダーポリマーが下記一般式 (2) で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂である請求項 5 記載の電極組成物。

【化 3】



(式中、r は 3 ～ 5、s は 5 以上の整数を示す。)

請求項 10：

バインダーポリマーがフッ素系高分子材料である請求項 5 記載の電極組成物。

請求項 11：

請求項 5 乃至 10 のいずれか 1 項記載の電極組成物を集電体上に塗布してなることを特徴とする二次電池用電極。

請求項 12：

請求項 11 記載の二次電池用電極と、電解質とを含むことを特徴とする二次電池。

請求項 13：

平均粒径が 0.1 ～ 100 μm の電気二重層キャパシタ用炭素材料の周囲に、

平均粒径が $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ で、上記炭素材料より平均粒径の小さい導電性粉末物質が付着してなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体。

請求項 14 :

電気二重層キャパシタ用炭素材料と導電性粉末物質とを混合容器に収容し、この混合容器を自転かつ公転させながら乾式混合して得られることを特徴とする電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体。

請求項 15 :

電気二重層キャパシタ用炭素材料 100 質量部に対して導電性粉末物質を 0.1 ~ 20 質量部添加した請求項 14 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体。

請求項 16 :

平均粒径が $0.1 \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ の電気二重層キャパシタ用炭素材料の周囲に平均粒径 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ で、上記炭素材料より平均粒径の小さい導電性粉末物質が付着してなる請求項 14 又は 15 記載の電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体。

請求項 17 :

電気二重層キャパシタ用炭素材料の充填密度が 1.0 g/cm^3 以下であり、かつ平均粒径が $0.1 \sim 100\text{ }\mu\text{ m}$ である請求項 13 乃至 16 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体。

請求項 18 :

電気二重層キャパシタ用炭素材料が、メソフェーズピッチ系炭素材料、PAN 系炭素材料、気相成長系炭素材料、レーヨン系炭素材料又はピッチ系炭素材料をアルカリ金属化合物を用いてアルカリ賦活した後、粉碎して得られる活性炭である請求項 13 乃至 17 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体。

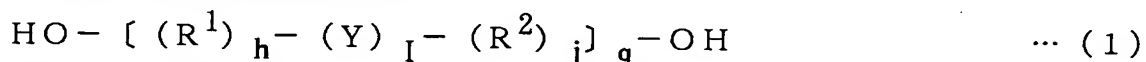
請求項 19 :

請求項 13 乃至 18 のいずれか 1 項記載の電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体をバインダーポリマー自転かつ公転する混合容器中で湿式混合して得られ

ることを特徴とする分極性電極組成物。

請求項 20 :

バインダーポリマーが、(A) 分子中に少なくとも 1 個の (メタ) アクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不飽和アルコールと、(B) 下記一般式 (1) で示されるポリオール化合物と、(C) ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて (D) 鎖延長剤とを反応させてなる不飽和ポリウレタン化合物である請求項 19 記載の分極性電極組成物。



[式中、 R^1 及び R^2 は同一又は異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基又はエーテル基を含有していてもよい炭素数 1~10 の二価炭化水素基を示し、Y は $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NR}^3\text{CO}-$ (R^3 は水素原子又は炭素数 1~4 のアルキル基を示す)、 $-\text{O}-$ 又はアリーレン基を示し、h, i, j はそれぞれ 0 又は 1~10、q は 1 以上の整数を示す。]

請求項 21 :

バインダーポリマーが相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料である請求項 19 記載の分極性電極組成物。

請求項 22 :

相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料が、ヒドロキシアルキル多糖類誘導体、ポリビニルアルコール誘導体、又はポリグリシドール誘導体と、架橋可能な官能基を有する化合物とを含み、該架橋可能な官能基を有する化合物の一部若しくは全部が請求項 20 記載の不飽和ポリウレタン化合物である請求項 21 記載の分極性電極組成物。

請求項 23 :

バインダーポリマーが下記一般式 (2) で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂である請求項 19 記載の分極性電極組成物。

【化 4】



(式中、r は 3 ～ 5、s は 5 以上の整数を示す。)

請求項 2 4 :

バインダーポリマーがフッ素系高分子材料である請求項 1 9 記載の分極性電極組成物。

請求項 2 5 :

請求項 1 9 乃至 2 4 のいずれか 1 項記載の分極性電極組成物を集電体上に塗布してなることを特徴とする電気二重層キャパシタ用分極性電極。

請求項 2 6 :

請求項 2 5 記載の分極性電極と、電解質とを含むことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【0 0 1 5】

以下、本発明について更に詳しく説明する。

＜電池用活物質混合粉体及び電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体＞

本発明の電池用活物質混合粉体及び電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体は、平均粒径が 1 ～ 1 0 0 μ m の電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料の周囲に平均粒径 1 0 n m ～ 1 0 μ m で、上記活物質又は炭素材料より平均粒径が小さい導電性粉末物質が付着してなるものである。

【0 0 1 6】

このことは、図 1 の本発明の電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体の写真と図 2 の比較例の混合粉体の写真とを対比するとより明らかである。即ち、電気二重層キャパシタ用炭素材料（活性炭素繊維）と導電性粉末物質（ケッチェンブラック）とを添加し遊星式混合機を用いて乾式混合した実施例の混合粉体は、図 1 に示したように活性炭素繊維の周囲にケッチェンブラックが付着しており、規則混合状態であることが認められる。これに対して遊星式混合機の代わりに通常

用いられているプロペラ攪拌機を用いた以外は同様に乾式混合した比較例の混合粉体のSEM写真では、図2に示したように活性炭素繊維間に凝集したケッチェンブラックが付着しており、得られる混合粉体から製造した分極性電極のインピーダンスが実施例に比べて高くなるものである。

【0017】

このような混合粉体は、電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料と導電性粉末物質とを混合容器に収容し、この混合容器を自転かつ公転させながら乾式混合することにより得ることができる。

【0018】

ここで、2種以上の固体粉末を乾式混合させた場合、その混合状態は偏析状態、不規則混合、規則混合の3つの状態モデルが考えられるが、被混合粒子の凝集、粒子間の粒径格差、帯電等によって規則混合状態は現実的に起こり得ないと考えられていた。しかし、混合時に粒子間に発生する摩擦帯電によって凝集性のある微粒子が粗大な賦形剤粒子表面に付着する混合状態が報告されており、付着性粉体の規則混合の可能性が示唆された(D. N. Travers & R. C. White: J. Pharm. Pharmacol., 23, 260, 1971年)。

【0019】

具体的には、中心回転軸のまわりに、別途自転機構により自転可能に取り付けられた混合容器内に電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料と導電性粉末物質とを収容し、上記中心回転軸を回転させると共に、自転機構を作動させることによってこの混合容器を公転かつ自転させる遊星式混合機を用いて乾式混合することにより、被混合粒子間に摩擦帯電が起こり、凝集していた導電性粉末物質が一次粒子に分散し、平均粒径の大きい電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料の周囲に付着する。このことは更に、電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料の平均粒径が $100\mu\text{m}$ 以下になると、粒子の運動が粒径の3乗に支配される体積効果から2乗に比例する表面積効果に変わり、静電気力の影響が大きくなり、付着性粉体の規則混合状態を作りやすくなる。

【0020】

本発明の電池用活物質混合粉体及び電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体は、電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料の周囲に、導電性粉末物質が付着した付着性粉体の規則混合状態をとっているため、少量の導電性粉末物質の添加で効果的に分散、付着が起こり、電極単位体積当りの電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料量を減少させることなく、高い充放電容量と電子伝導性を併せ持ち、電子伝導とイオン伝導の2つの経路を理想的に形成することが可能になるものである。

【 0 0 2 1 】

本発明の混合方法としては、電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料と導電性粉末物質とを乾式で混合し、付着性粉体を作る工程と、それによって得られる電池用活物質混合粉体又は電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体にバインダーポリマー（必要に応じて溶媒）を添加して混練する工程を経てガム状、又はペースト状で得ることができる。どちらの工程も上記遊星式混合機を用いて混合容器を自転かつ公転させて混合、混練することが好ましい。特に充填密度（かさ密度）の小さい電気二重層キャパシタ用炭素材料と導電性粉末物質とを混合する場合は、従来の攪拌混合では付着性粉体の状態を作り出すことは困難であり、本発明の混合方法が最も好適である。

【 0 0 2 2 】

第一の付着性粉体を作成する工程では、混合容器に電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料と導電性粉末物質とを所定量投入し、凝集した粒子がなく、均質な付着性粉体が形成されていることをSEMで確認できるまで混合を行う。この場合、粉体混合物を両面テープ等で固定し、SEMで 1 cm^2 の面積を拡大倍率500倍で確認した時に電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料よりも大きな凝集粒子の導電性粉末物質が全く確認されないことを目安とする。

【 0 0 2 3 】

第二のバインダーポリマーとの混練工程では、第一の工程で得られた電池用活物質混合粉体又は電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体に所定量のバインダーポリマーと、必要に応じて溶媒とを投入し、均質なガム又はペーストが得られ

るまで混練を行う。この工程では、短時間で混練、脱泡を行う必要があると共に、溶媒を添加する場合に添加量を必要最小量にするためにも上記の遊星式混合機を用いることが好適である。

【0024】

溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホアミド、テトラヒドロフラン等の極性溶媒や水などを用いることができる。

【0025】

この場合、遊星式混合機としては、被混合物が収容される混合容器が自転かつ公転可能であれば特に制限されず、例えばクラボウ製マゼルスターKKシリーズ、(株)シンキー製スーパーミキサーAR-250等を用いることができ、混合条件としては、1分間あたりの公転の回転数と回転半径から計算される遠心力 (g) が30~500g、好ましくは100~200gになるように公転させると同時に、回転数50~3000rpm、好ましくは100~1500rpmで自転させる。混合時間は、回転混合による発熱を考慮し、10秒から10分間、好ましくは1から5分間を1サイクルとし、断続的に回転混合と放冷を行うことが好ましい。

【0026】

なお、本発明は、このように被混合物が収容される混合容器を自動かつ公転させるもので、混合容器に収容された被混合物を自転かつ公転するスターラーで攪拌、混合しても本発明の目的を達成し得ない。

【0027】

ここで、電池用活物質としては、平均粒径が1~100 μ m、好ましくは1~50 μ m、より好ましくは1~20 μ mである正極活物質及び負極活物質が含まれる。なお、本発明において平均粒径とは、レーザー光による光回折散乱法等により粒度分布を求め、粉体の集団の全体積を100%として累積カーブを求めたとき、その累積カーブが50%となる点の粒径 (中心径: メジアン径) のことをいう。正極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選定されるが、例えばリチウム二次電池の正極とする場合には、CuO、Cu₂O、Ag₂

O、CuS、CuSO₂等のI族金属化合物、TiS、SiO₂、SnO等のIV族金属化合物、V₂O₅、V₆O₁₃、VO_x、Nb₂O₅、Bi₂O₃、Sb₂O₃等のV族金属化合物、CrO₃、Cr₂O₃、MoO₃、MoS₂、WO₃、SeO₂等のVI族金属化合物、MnO₂、Mn₂O₄等のVII族金属化合物、Fe₂O₃、FeO、Fe₃O₄、Ni₂O₃、NiO、CoO₂等のVIII族金属化合物、ポリピロール、ポリアニリン、ポリパラフェニレン、ポリアセチレン、ポリアセン系材料等の導電性高分子化合物、FeS₂、TiS₂、LiMo₂O₄、LiV₃O₈、LiNiO₂、Li_xNi_yM_{1-y}O₂（但し、Mは、Co、Mn、Ti、Cr、V、Al、Sn、Pb、Znから選ばれる少なくとも1種以上の金属元素を表し、0.05 ≤ x ≤ 1.10、0.5 ≤ y ≤ 1.0）などが挙げられる。

【0028】

本発明の電池用負極活物質としては、電極の用途、電池の種類などに応じて適宜選択され、リチウム二次電池の負極としては、グラファイト、カーボンブラック、コークス、ガラス状炭素、炭素繊維、又はこれらの焼結体等の炭素材料を用いることができる。

【0029】

リチウムイオン二次電池の場合には、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料を使用することができる。リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料としては、難黒鉛化炭素系材料や黒鉛系材料等の炭素材料を使用することができる。より具体的には、熱分解炭素類、コークス類（ピッチコークス、ニートルコークス、石油コークス）、黒鉛類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体（フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの）、炭素繊維、活性炭等の炭素材料を使用することができる。このほか、リチウムイオンを可逆的に吸蔵、放出し得る材料としては、ポリアセチレン、ポリピロール等の高分子やSnO₂等の酸化物を使用することもできる。

【0030】

電池用負極活物質として使用される炭素材料は、それ自体電子伝導性を持つものが多く、本発明の目的には適さないと思われるが、現実では二次電池として充放電を繰り返し、イオンの吸蔵、放出を続けることによって電極構造体に弛みが

生じ、その結果負極活物質と集電体との間の電子伝導が経時的に劣化していくことが考えられる。このようなサイクル劣化を防ぐことを目的に導電性粉末物質の添加が行われる。

【0031】

次に、電気二重層キャパシタ用炭素材料としても、平均粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ のものが使用され、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液、化石燃料系の石炭、石油重質油、或いはこれらを熱分解した石炭及び石油系ピッチ、タールピッチを紡糸した繊維、合成高分子、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミド樹脂、液晶高分子、プラスチック廃棄物、廃タイヤなどが挙げられ、これらの原料を炭化後、賦活化することにより活性炭を得ることができる。

【0032】

これらの中でも、メソフェーズピッチ系炭素材料、PAN系炭素材料、気相成長系炭素材料、レーヨン系炭素材料又はピッチ系炭素材料をアルカリ金属化合物でアルカリ賦活した後、粉碎して得られる微粒子状の活性炭が好ましい。この場合、特に制限されないが、メソフェーズピッチ系炭素材料、PAN系炭素材料、気相成長系炭素材料、レーヨン系炭素材料又はピッチ系炭素材料としては繊維状炭素質材料を用いることが好ましい。

【0033】

また、上記活性炭の中でも特に好ましい活性炭としては、窒素吸着等温線から求めた細孔分布において、細孔半径 10 \AA 以下の細孔容積が全細孔容積の70%以下であり、これにより、非水系電解質溶液、特に有機系電解質溶液を用いた場合における最適な細孔分布を有する活性炭が得られ、有機系電解質溶液が細孔内部にまで十分に浸透し、活性炭表面にカチオン又はアニオンを効率良く吸着して電気二重層を形成し得、高い電気エネルギーを貯蔵できるものである。

【0034】

ここで、窒素吸着等温線から求めた活性炭の細孔分布は、真空脱気後の活性炭試料を窒素ガスを用いた連続容量法により測定するものであり、 10 \AA 以上の細

孔の容積 (cc/g) はポア ディストリビューション プロット (pore distribution plot) より B J H 法による脱着等温線から算定する。一方、 10 \AA 以下の細孔の容積 (cc/g) は M P - プロットより M P 法による吸着等温曲線から算定する。

【0035】

この場合、窒素吸着等温線から求めた活性炭の細孔半径 10 \AA 以下の細孔容積が全細孔容積の 70% 以下であり、好ましくは 50% 以下、より好ましくは 30% 以下、更に好ましくは $0 \sim 30\%$ である。細孔半径 10 \AA 以下の細孔容積が多すぎると活性炭の全細孔容積が大となり、容積当りの静電容量が小さくなってしまふ場合がある。

【0036】

また、窒素吸着等温線から求めた活性炭の細孔分布の最頻値の細孔半径が $15 \sim 500 \text{ \AA}$ 、好ましくは $20 \sim 200 \text{ \AA}$ 、より好ましくは $50 \sim 120 \text{ \AA}$ である。更に、上記活性炭は、細孔半径が 10 \AA を超える細孔の中で細孔半径 $20 \sim 400 \text{ \AA}$ の範囲の細孔の分率が 50% 以上、好ましくは 60% 以上、より好ましくは 70% 以上、更に好ましくは 80% 以上である。なお、細孔半径が 10 \AA を超える細孔の中で細孔半径 $20 \sim 400 \text{ \AA}$ の範囲の細孔の分率が 100% であっても構わない。

【0037】

本発明において、活性炭は上記細孔半径の条件を満たすと同時に、窒素吸着 B E T 法で測定した比表面積が $1 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $20 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $20 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 、更に好ましくは $20 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ 、最も好ましくは $50 \sim 150 \text{ m}^2/\text{g}$ である。比表面積が小さすぎると活性炭の電気二重層を形成する面積が小さくなりすぎて静電容量が低下する場合がある。一方、比表面積が大きすぎるとイオン分子を吸着することができない活性炭のミクロ孔及びサブミクロ孔が多くなり、また、電極密度が小さくなり、静電容量が低下する場合がある。

【0038】

電気二重層キャパシタ用炭素材料の J I S - K 1 4 1 7 の活性炭試験方法に準

じて測定した充填密度が 1.0 g/cm^3 以下であり、特に $0.4 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$ であることが好ましい。

【0039】

導電材としては、電池用活物質及び電気二重層キャパシタ用炭素材料に導電性を付与できるものであれば特に制限されず、例えばカーボンプラック、ケッチェンブラック、アセチレンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム、アルミニウム、ニッケル等の金属ファイバなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。これらの中でも、カーボンプラックの一種であるケッチェンブラック、アセチレンブラックが好ましい。なお、導電材粉末の平均粒径は $10 \text{ nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \text{ nm} \sim 100 \text{ nm}$ 、より好ましくは $20 \text{ nm} \sim 40 \text{ nm}$ である。この場合、導電性粉末の平均粒径は、電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料の平均粒径の $1/5000 \sim 1/2$ 、特に $1/1000 \sim 1/10$ であることが好ましい。

【0040】

本発明においては、電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料100質量部に対して導電性粉末物質を $0.1 \sim 20$ 質量部、好ましくは $0.5 \sim 10$ 質量部添加することが好ましい。

【0041】

また、本発明の電極組成物（分極性電極組成物）は、上記のようにして得られる本発明の電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料と、下記に示される液状のバインダー又は溶液状に調製したバインダー溶液と、必要に応じて溶媒とを混合容器に収容し、この混合容器を自転かつ公転させながら湿式混合して得られるものである。このとき電極組成物（分極性電極組成物）は、塗工に適した粘度のスラリーになるように必要に応じて必要最少量の溶媒を添加する。電極組成物（分極性電極組成物）スラリーの粘度は、塗工方法にもよるが、スラリーの温度が 30°C の時に $1000 \sim 20000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 、特に $2000 \sim 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ であることが好ましい。バインダーポリマーの添加量は、混合粉体100質量部に対して $0.5 \sim 20$ 質量部、特に $1 \sim 10$ 質量部であることが好

まじい。

【0042】

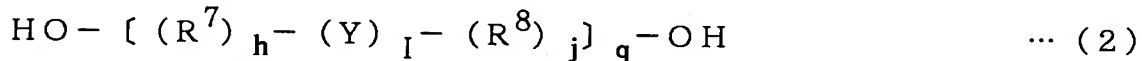
上記バインダーポリマーとしては、例えば（I）不飽和ポリウレタン化合物、（II）相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料、（III）上記一般式（3）で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂、又は（IV）フッ素系高分子材料などを用いることができる。

【0043】

更に、バインダーポリマーのうち（I）～（III）の高分子材料を用いると高い接着性を有するため、電極の物理強度を向上させることができる。また、（II）の相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料は電解質溶媒分子、及びイオン分子との親和性が高く、また、イオンの移動性が高く、電解質塩を高濃度に溶解でき、高いイオン導電性を有するものである。（III）の上記一般式（3）で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂は熱可塑性なので成形加工しやすく、適度に有機電解質溶液を吸収して膨潤し、高いイオン導電性を示すものである。（IV）のフッ素系高分子材料は、熱的、電氣的安定性に優れたものである。

【0044】

具体的には、上記（I）の不飽和ポリウレタン化合物としては、（A）分子中に少なくとも1個の（メタ）アクリロイル基とヒドロキシル基とを有する不飽和アルコールと、（B）下記一般式（2）で示されるポリオール化合物と、（C）ポリイソシアネート化合物と、必要に応じて（D）鎖延長剤とを反応させてなるものが好ましい。



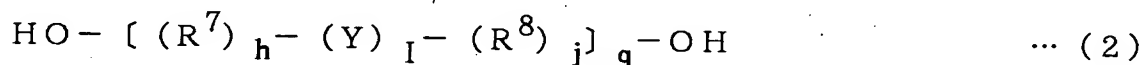
〔式中、 R^7 及び R^8 は同一又は異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基又はエーテル基を含有していてもよい炭素数1～10の二価炭化水素基を示し、Yは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NR}^9\text{CO}-$ （ R^9 は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を示す）、 $-\text{O}-$ 又はアリーレン基を示し、h, i, jは0又は1～10、qは1以上の整数を示す。〕

【0045】

(A) 成分の不飽和アルコールとしては、分子中に少なくとも1個の(メタ)アクリロイル基とヒドロキシル基とを有するものであれば特に制限されず、例えば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレート、トリエチレングリコールモノアクリレート、トリエチレングリコールモノメタクリレートなどが挙げられる。

【0046】

(B) 成分のポリオール化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリオキシテトラメチレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体、エチレングリコール・オキシテトラメチレングリコール共重合体等のポリエーテルポリオール、ポリカプロラクトン等のポリエステルポリオールなどを用いることができるが、特に、下記一般式(2)で示されるものが好ましい。



【0047】

上記式(2)中、 R^7 及び R^8 は、同一又は異種のアミノ基、ニトロ基、カルボニル基又はエーテル基を含有していてもよい炭素数1~10、好ましくは1~6の二価炭化水素基、特にアルキレン基を示し、例えばメチレン基、エチレン基、トリメチレン基、プロピレン基、エチレンオキシド基、プロピレンオキシド基などが挙げられる。

【0048】

Yは $-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCOO}-$ 、 $-\text{NR}^9\text{CO}-$ (R^9 は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を示す)、 $-\text{O}-$ 又はフェニレン基等のアリーレン基を示す。

【0049】

h, i, jは0又は1~10の整数、qは1以上、好ましくは5以上、より好ましくは10~200の数を示す。

【0050】

この場合、(B)成分のポリオール化合物の数平均分子量は好ましくは400

～10000、より好ましくは1000～5000の範囲である。

【0051】

(C) 成分のポリイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジクロロ-4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート類などが挙げられる。

【0052】

上記不飽和ポリウレタン化合物には、上記(A)～(C)成分以外にも、必要に応じて鎖延長剤を配合することが好ましい。このような鎖延長剤としては、通常熱可塑性ポリウレタン樹脂の合成に用いられているものを用いることができる。例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール；1, 4-ビス(β-ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、ビス(β-ヒドロキシエチル)テレフタレート、キシリレングリコール等の芳香族ジオール又は脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロンジアミン、ピペラジン、ピペラジン誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0053】

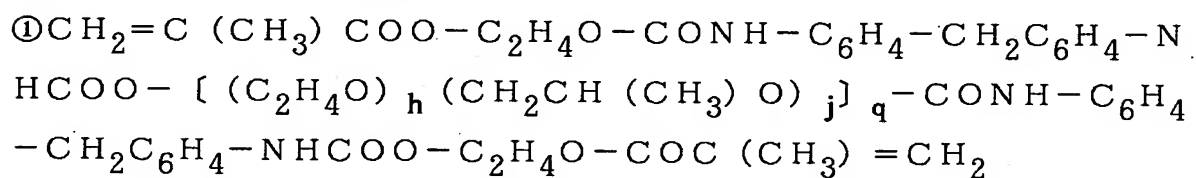
なお、上記(B)成分のポリオール化合物と(C)成分のポリイソシアネート化合物とを予め反応させて得られるウレタンプレポリマーを用いることもできる。

【0054】

上記成分の使用量は、(A)成分の不飽和アルコール100質量部に対して(B)成分のポリオール化合物を100～20,000質量部、好ましくは1,000～10,000質量部、(C)成分のポリイソシアネート化合物を80～5,000質量部、好ましくは300～2,000質量部、更に必要に応じて(D)成分の鎖伸長剤を5～1,000質量部、好ましくは10～500質量部添加することが好ましい。

【0055】

このようにして得られる上記不飽和ポリウレタン化合物としては、具体的には、以下に示す化合物などが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。



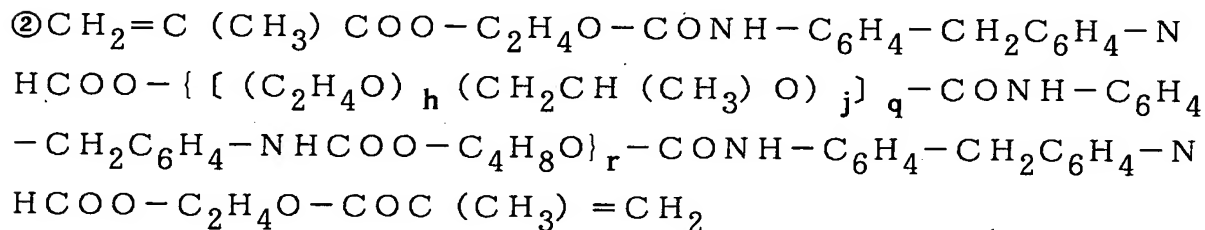
(但し、 $h=7$ 、 $j=3$ 、 $q=5\sim7$ である)

(A)成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

(B)成分：エチレンオキシド／プロピレンオキシドランダム共重合ジオール

(上記一般式(2)において、 $h/j=7/3$ 、数平均分子量約3000)

(C)成分：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート



(但し、 $h=7$ 、 $j=3$ 、 $q=5\sim7$ 、 $r=2\sim20$ である)

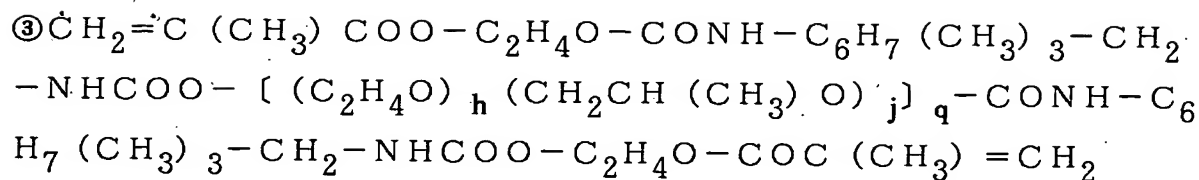
(A)成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

(B)成分：エチレンオキシド／プロピレンオキシドランダム共重合ジオール

(上記一般式(2)において、 $h/j=7/3$ 、数平均分子量約3000)

(C)成分：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

(D)成分：1,4-ブタンジオール



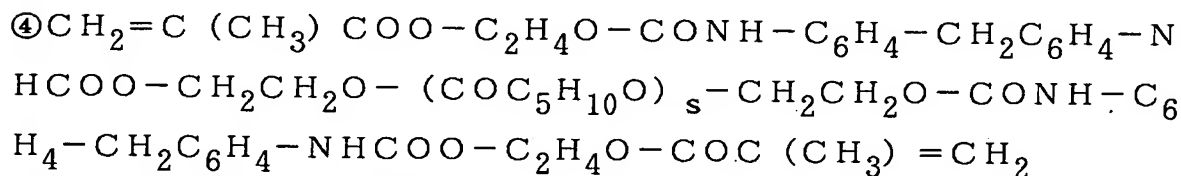
(但し、 $h=7$ 、 $j=3$ 、 $q=5\sim7$ である)

(A) 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

(B) 成分：エチレンオキシド／プロピレンオキシドランダム共重合ジオール

(上記一般式(2)において、 $h/j=7/3$ 、数平均分子量約3000)

(C) 成分：イソホロンジイソシアネート



(但し、 $s=20\sim30$ である)

(A) 成分：ヒドロキシエチルメタクリレート

(B) 成分：ポリカプロラクトンジオール(数平均分子量約3000)

(C) 成分：4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

【0056】

得られる不飽和ポリウレタン化合物の数平均分子量は、好ましくは1000～50000、より好ましくは3000～30000の範囲である。数平均分子量が小さすぎると硬化ゲルの架橋点間分子量が小さくなり、バインダーポリマーとしての可撓性が低くなりすぎる場合がある。一方、大きすぎると硬化前の電極組成物の粘度が大きくなり、均一な塗膜厚の電極作成が困難になる場合がある。

【0057】

なお、不飽和ポリウレタン化合物と共重合可能なモノマーを併用してもよい。不飽和ポリウレタン化合物と共重合可能なモノマーとしては、例えばアクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。アクリロニトリル、メタクリロニトリルを併用した場合は、イオン導電性を妨げず、加えて電極塗膜の強度を向上させることができるので好ましい。

【0058】

次に、上記（I I）の相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を有する高分子材料としては、互いに相互侵入網目構造又は半相互侵入網目構造を形成することが可能な2種以上の化合物（ポリマー、反応性モノマー等）を用いることができる。

【0059】

このような2種以上の化合物としては、（イ）（a）ヒドロキシアルキル多糖類誘導体と（d）架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックス、（ロ）（b）ポリビニルアルコール誘導体と（d）架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックス、又は（ハ）（c）ポリグリシドール誘導体と（d）架橋可能な官能基を有する化合物とを組み合わせた高分子マトリックスなどが挙げられる。この場合、（d）成分の架橋可能な官能基を有する化合物の一部若しくは全部として上記（I）の不飽和ポリウレタン化合物を用いることが物理強度向上などの点から好ましい。

【0060】

上記（イ）のバインダーポリマーを構成する（a）成分のヒドロキシアルキル多糖類誘導体としては、①セルロース、デンプンなどの天然に産出される多糖類にエチレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシエチル多糖類、②プロピレンオキシドを反応させることによって得られるヒドロキシプロピル多糖類、③グリシドール又は3-クロロ-1, 2-プロパンジオールを反応させることによって得られるジヒドロキシプロピル多糖類などが挙げられ、これらヒドロキシアルキル多糖類の水酸基の一部又は全てがエステル結合あるいはエーテル結合を介した置換基で封鎖されたものである。

【0061】

上記多糖類としては、例えばセルロース、デンプン、アミロース、アミロペクチン、プルラン、カードラン、マンナン、グルコマンナン、アラビナン、キチン、キトサン、アルギン酸、カラゲナン、デキストランなどが挙げられ、用いる多糖類の分子量、分岐構造の有無、多糖類の構成糖の種類、配列などの制約はないが、入手のし易さなどの点から特にセルロースとプルランが好ましい。

【0062】

また、ジヒドロキシプロピルセルロースの合成方法は、米国特許第4096326号公報に記載されている。また、その他のジヒドロキシプロピル多糖類の合成は公知の方法により合成可能である〔佐藤ら、Makromol. Chem., 193, 647 (1992), 又はMacromolecules 24, 4691 (1991)〕。

【0063】

上記ヒドロキシアルキル多糖類はモル置換度が2以上のものである。モル置換度が2より小さい場合、イオン導電性金属塩類を溶解する能力が低すぎて使用することができない。モル置換度の上限は30、好ましくは20である。モル置換度が30より高いヒドロキシアルキル多糖類を工業的に合成することは、工業的製造コストや合成操作の煩雑さから考えて困難な場合がある。また無理をして製造し、モル置換度を30より増大させたとしても、モル置換度の増大による導電性の増加はそれほど期待できないと考えられる。

【0064】

(a) 成分として上記ヒドロキシアルキル多糖類の分子鎖の末端OH基の10%以上がハロゲン原子、非置換又は置換一価炭化水素基、 $R^{15}CO-$ 基 (R^{15} は非置換又は置換一価炭化水素基)、 R^{15}_3Si- 基 (R^{15} は上記と同じ)、アミノ基、アルキルアミノ基、 $H(OR^{16})_m-$ 基 (R^{16} は炭素数2~5のアルキレン基、 m は1~100の整数) 及びリン原子を含む基から選ばれる1種又は2種以上の一価の基によって封鎖されたヒドロキシアルキル多糖類誘導体を用いる。

【0065】

上記非置換又は置換の一価炭化水素基としては、上記 R^1 及び R^2 と同じものを用いることができ、特に炭素数1~10のものが好ましい。

【0066】

なお、置換基は末端OH基に各種基を導入する公知の手法を用いて封鎖を行うことができる。

【0067】

次に、(ロ)のバインダーポリマーを構成する(b)成分のポリビニルアルコール誘導体は、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分

子化合物の水酸基（ポリビニルアルコール単位由来の残存水酸基、及び導入されたオキシアルキレン含有基由来の水酸基の合計）の一部又は全部が置換されてものである。

【 0 0 6 8 】

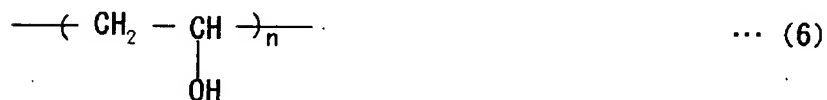
ここで、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、分子中にポリビニルアルコール単位を有する平均重合度 2 0 以上、好ましくは 3 0 以上、更に好ましくは 5 0 以上の高分子化合物において、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部がオキシアルキレン含有基によって置換されたものである。なお、上記平均重合度の上限は 2 0 0 0 以下、特に 2 0 0 以下であることが好ましい。また、ここでの平均重合度は数平均重合度である。重合度があまりに高い高分子化合物は、粘度が高くなりすぎ、取り扱いが難しくなるので、好ましい重合度の範囲は 2 0 ～ 5 0 0 量体である。

【 0 0 6 9 】

ここで、上記ポリビニルアルコール単位は、ポリビニルアルコール誘導体の主鎖を構成し、下記一般式（6）で示されるものである。

【 0 0 7 0 】

【化 5】



【 0 0 7 1 】

上記式（6）において、n は 2 0 以上、好ましくは 3 0 以上、更に好ましくは 5 0 以上であり、また、その上限は 2 0 0 0 以下、特に 2 0 0 以下であることが好ましい。

【 0 0 7 2 】

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、上記平均重合度範囲を満たし、かつ分子中のポリビニルアルコール単位の分率が 9 8 モル%以上のホモポリマーが好適であるが、特に制限されず、上記平均重合度範囲を満たし、かつポリビニルアルコール分率が好ましくは 6 0 モル%以上、より好ましくは 7 0

モル%以上のポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物、例えば、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がホルマル化されたポリビニルホルマール、ポリビニルアルコールの水酸基の一部がアルキル化された変性ポリビニルアルコール、ポリ（エチレンビニルアルコール）、部分ケン化ポリ酢酸ビニル、その他の変性ポリビニルアルコールなどを用いることができる。

【0073】

この高分子化合物は、上記ポリビニルアルコール単位中の水酸基の一部又は全部が平均モル置換度0.3以上のオキシアルキレン含有基（なお、このオキシアルキレン基は、その水素原子の一部が水酸基によって置換されていてもよい）で置換されているものであり、好ましくは30モル%以上、より好ましくは50モル%以上置換されていることが好ましい。

【0074】

なお、平均のモル置換度（MS）は、仕込み質量と反応生成物の質量を正確に測定することで算出できる。例えば、PVA 10gをエチレンオキシドと反応させ、得られたPVA誘導体の量が15gであった場合を考える。PVAの単位は $-(CH_2CH(OH))-$ であるから、単位分子量は44である。一方、反応生成物であるPVA誘導体は、 $-(CH_2CH(OH))-$ の $-OH$ 基が $-O-(CH_2CH_2O)_n-H$ 基になったものであるから、その単位分子量は $44 + 44n$ である。従って、反応に伴う質量増加分は $44n$ に相当するので、下記の通りとなる。

【0075】

【数1】

$$\frac{PVA}{PVA誘導体} = \frac{44}{44 + 44n} = \frac{10g}{15g}$$

$$440 + 440n = 660$$

$$n = 0.5$$

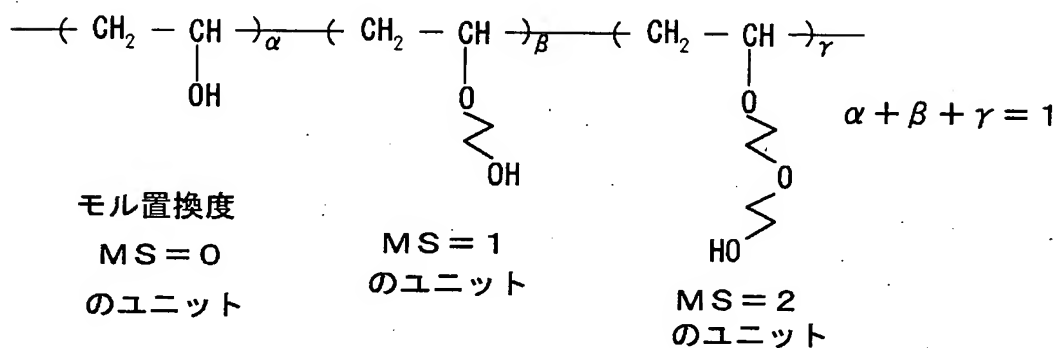
【0076】

それ故、上記の例では $MS = 0.5$ と計算できる。なお、この値はあくまで平

均のモル置換度を表しているにすぎない。即ち、未反応のPVA単位の量や反応によって導入されたオキシエチレン基の長さは特定できない。

【0077】

【化6】



$$\text{平均のMS} = \frac{0 + 1 + 2}{3} = 1$$

【0078】

ここで、上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物にオキシアルキレン含有基を導入する方法としては、①ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物にエチレンオキシド等のオキシラン化合物を反応させる方法、又は、②ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物に水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物を反応させる方法が挙げられる。

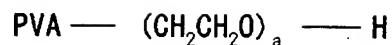
【0079】

上記①の方法では、オキシラン化合物としてエチレンオキシド、プロピレンオキシド、及びグリシドールから選ばれる1種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0080】

この場合、エチレンオキシドを反応させれば、下記式で示されるようにオキシエチレン鎖が導入される。

【化 7】

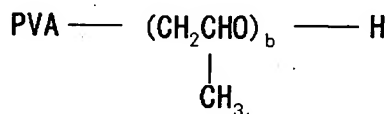


〔但し、 $a = 1 \sim 10$ 、特に $1 \sim 5$ が好ましい。〕

【0081】

また、プロピレンオキシドを反応させれば、通常、下記式で示されるようにオキシプロピレン鎖が導入される。

【化 8】



〔但し、 $b = 1 \sim 10$ 、特に $1 \sim 5$ が好ましい。〕

【0082】

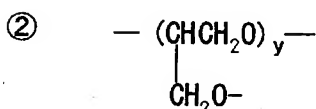
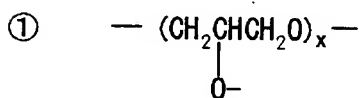
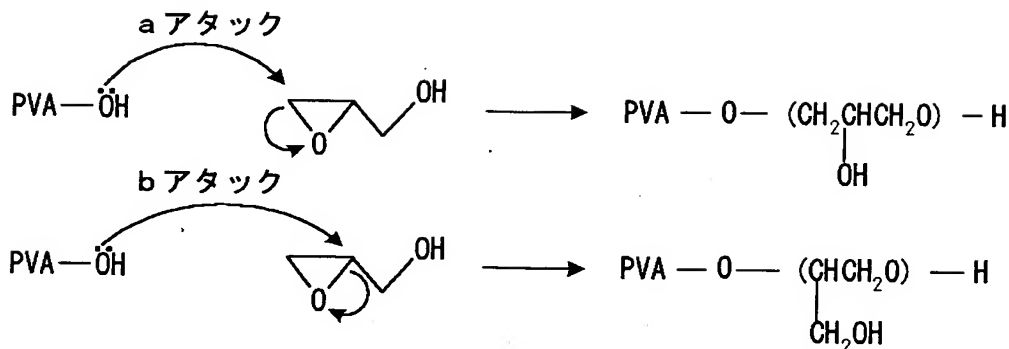
更に、グリシドールを反応させれば、下記式で示されるように2つの分岐鎖①，②が導入される。

【0083】

PVAの水酸基とグリシドールの反応は、aアタックとbアタックの2種が考えられる。1つのグリシドールが反応すると、新しく2つの水酸基が生じ、その水酸基が再びグリシドールと反応する。その結果、PVA単位の水酸基上に下記①，②の2つの分岐鎖が導入される。

【0084】

【化 9】



【0085】

なお、 $x+y$ の値は1～10が好ましく、より好ましくは1～5である。 x と y の量比は特に規定されないが、一般には $x:y=0.4:0.6\sim0.6:0.4$ の範囲に入る場合が多い。

【0086】

ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と上記のオキシラン化合物との反応は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、種々のアミン化合物などの塩基性触媒を用いて行うことができる。

【0087】

具体的には、ポリビニルアルコールとグリシドールとの反応を例にとって説明すると、反応容器内に溶媒とポリビニルアルコールを仕込む。この場合、必ずしもポリビニルアルコールが溶媒に溶解する必要はなく、均一に溶けていても、或いはポリビニルアルコールが溶媒に懸濁状態であっても構わない。この溶液に所定量の塩基性触媒、例えば水酸化ナトリウムの水溶液を添加して暫く攪拌した後、溶媒で希釈したグリシドールを添加する。所定温度で所定時間反応させた後、

ポリビニルアルコールを取り出す。ポリビニルアルコールが溶解していない場合は、ガラスフィルターなどを用いて濾別する。また、溶解している場合は、アルコールなどを注下して沈殿させ、その沈殿をガラスフィルターなどを用いて濾別する。精製は、水に溶解して中和し、イオン交換樹脂を通すか、透析を行い、凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得ることができる。

【0088】

なお、ポリビニルアルコールとオキシラン化合物との反応比は、モル比で好ましくは1:10、より好ましくは1:20である。

【0089】

また、②の水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物は、下記一般式(7)で示されるものを用いることができる。

【0090】

【化10】



【0091】

式(7)中、Aは水酸基との反応性を有する一価置換基であり、例えばイソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸基、カルボン酸塩化物基、エステル基、アミド基、フッ素、臭素、塩素等のハロゲン原子、ケイ素を含有する反応性置換基、及びその他の水酸基と反応可能な一価置換基が挙げられ、これらの中でも反応性の点からイソシアネート基、エポキシ基、カルボン酸塩化物基が好ましい。

【0092】

なお、カルボン酸基は酸無水物であってもよい。また、エステル基としては、メチルエステル基、エチルエステル基が好ましい。ケイ素を含有する反応性置換基としては、末端にSiH基、SiOH基等を有するものが挙げられる。

【0093】

更に、上記イソシアネート基、エポキシ基等の水酸基との反応性基は、直接R¹⁶Oのオキシアルキレン基に結合していてもよく、酸素原子、硫黄原子、カルボニル基、カルボニルオキシ基、NH基、N(CH₃)基、N(C₂H₅)基等の窒素含有基、SO₂基等が介在してもよい、好ましくは炭素数1~10、特に1~

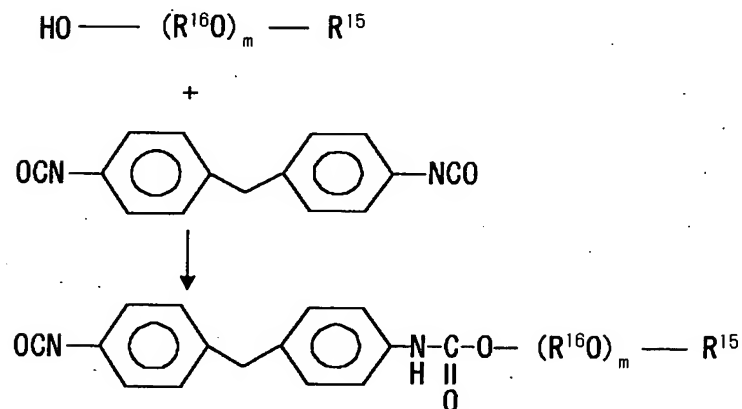
6のアルキレン基、アルケニレン基、アリーレン基などを介して $R^{16}O$ のオキシアルキレン基に結合してもよい。

【0094】

例えば、このような置換基Aを持つポリオキシアルキレン基として、ポリオキシアルキレン基の末端水酸基にポリイソシアネート化合物を反応させた物質も使用できる。この場合、イソシアネート基を有する化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ピフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物が使用できる。例えば、下記反応で得られるような化合物が使用できる。

【0095】

【化11】



【0096】

$R^{16}O$ は炭素数2～5のオキシアルキレン基、例えば $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ などが挙げられる。 m はオキシアルキレン基の付加モル数を示し、この付加モル数(m)は好ましくは1～100、より好ましくは1～50である。

【0097】

この場合、上記式 $(R^{16}O)_m$ で示されるポリオキシアルキレン鎖としては、特にポリエチレングリコール鎖、ポリプロピレングリコール鎖、又はポリエチレンオキシド (EO) / ポリプロピレンオキシド (PO) 共重合体鎖が好ましい。これらポリオキシアルキレン鎖の重量平均分子量は好ましくは 100 ~ 3000、より好ましくは室温で液体状態になる分子領域である重量平均分子量 200 ~ 1000 の範囲のものが好ましい。

【0098】

R^{15} は片末端封鎖基であり、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 の非置換又は置換の一価炭化水素基、又は $R^{15}CO-$ 基 (R^{15} は炭素数 1 ~ 10 の非置換又は置換一価炭化水素基) を示す。

【0099】

$R^{15}CO-$ 基としては、例えば R^{15} は炭素数 1 ~ 10 の非置換又は置換一価炭化水素基が挙げられ、好ましくは R^{15} はシアノ基で置換されていてもよいアルキル基又はフェニル基であり、アシル基、ベンゾイル基、シアノベンゾイル基などが好ましい。

【0100】

上記炭素数 1 ~ 10 の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、上記 R^1 及び R^2 と同じものを用いることができ、特に炭素数 1 ~ 8 のものが好ましい。

【0101】

上記ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物と上記水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物との反応は、上記オキシラン化合物の場合と同様に行うことができる。

【0102】

なお、ポリビニルアルコールと水酸基との反応性を有する置換基を末端に有するポリオキシアルキレン化合物との反応比は、モル比で好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 20、より好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 10 である。

【0103】

ポリビニルアルコール単位にオキシアルキレン含有基を導入した高分子化合物の構造は、 ^{13}C -NMR により確認することができる。

【0104】

この場合、オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物が、どれだけのオキシアルキレン基を有しているかという分析は、NMRや元素分析など種々の方法で測定可能であるが、仕込みポリマーと反応により生成したポリマーの質量増加から求める方法が簡便である。例えば、収量から求める方法は、ポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の仕込み量と反応により得られたオキシアルキレン基を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物の質量を正確に測定し、その差から導入されたオキシアルキレン鎖の量（平均モル置換度）を上述したようにして求めることができる。

【0105】

この平均モル置換度（MS）は、ビニルアルコール単位当たり何モルのオキシアルキレン基が導入されているかを示す指標であり、高分子化合物において、平均モル置換度は0.3以上であることが必要であり、好ましくは0.5以上、より好ましくは0.7以上、更に好ましくは1.0以上であることが好ましい。この場合、平均モル置換度の上限値は特に制限されないが、高くても20以下であることが好ましい。平均モル置換度が小さすぎるとイオン導電性塩が溶解せず、イオンの移動度も低く、イオン導電性が低い値になってしまうおそれがあり、一方、ある程度以上高くなればイオン導電性塩の溶解性や移動度は変わらなくなるので、大きすぎても無駄になる。

【0106】

上記オキシアルキレン鎖を持つポリビニルアルコール単位を有する高分子化合物は、その平均重合度の大小により、室温（20℃）で粘度の高い水飴状液体からゴム状の固体状態まで見かけ形状が変化し、平均重合度の大きなものほど、室温（20℃）で流動性の低い、いわば固体（軟性ペースト固体）と呼べるものとなる。

【0107】

また、上記高分子化合物は、平均重合度の大小に拘わらず、直鎖状ポリマーではなく、高度に分岐した分子鎖の絡み合いによるアモルファス（無定形）ポリマーである。

【0108】

上記ポリビニルアルコール誘導体は、その分子中の水酸基（ポリビニルアルコール単位由来の残存水酸基、及び導入されたオキシアルキレン含有基由来の水酸基の合計）の一部又は全部、好ましくは10モル%以上をハロゲン原子、炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基、 $R^{15}CO-$ 基（ R^{15} は炭素数1～10の非置換又は置換一価炭化水素基）、 R^{15}_3Si- 基（ R^{15} は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基及びリン原子を有する基から選ばれる1種又は2種以上の一価の置換基により封鎖されたものである。

【0109】

上記炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、上記 R^1 及び R^2 と同じものを用いることができ、特に炭素数1～8のものが好ましい。

【0110】

なお、置換基は末端OH基に各種基を導入する公知の手法を用いて封鎖を行うことができる。

【0111】

次に、上記（ハ）の高分子マトリックスを構成する（c）成分のポリグリシドール誘導体は、下記式（8）で示される単位（以下、A単位という）と、下記式（9）で示される単位（以下、B単位という）とを有し、分子鎖の各末端が分子鎖の末端が所定の置換基により封鎖されたものである。

【化12】



【0112】

ここで、上記ポリグリシドールは、グリシドール又は3-クロロ-1, 2-エポキシジオールを重合させることにより得ることができるが、一般的には、グリ

シドールを原料として用いて重合を行うことが推奨される。

【0113】

上記重合反応としては、①水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、種々のアミン化合物などの塩基性触媒を用いて行う方法と、②ルイス酸触媒を用いて行う方法とが知られている (Andrzej Dworak et al., Macromol. Chem. Phys. 196, 1963-1970 (1995)、R. Toker., Macromolecules 27, 320-322 (1994) 参照)。

【0114】

上記ポリグリシドールは、分子中にA、B二つの単位を両者合わせて2個以上、好ましくは6個以上、より好ましくは10個以上存在することが好ましい。この場合、上限は特に制限されないが、10,000個以下であることが好ましい。ポリグリシドールに液体としての流動性が要求される場合にはA、B単位の合計が少ない方が好ましく、一方、高い粘性が要求される場合にはA、B単位の合計が多い方が好ましい。

【0115】

これらA、B単位の出現には規則性はなく、ランダムであり、例えば-A-A-A-A-、-A-A-B-、-A-B-A-、-B-A-A-、-A-B-B-、-B-A-B-、-B-B-A-、-B-B-B-などの如何なる組み合わせも可能である。

【0116】

ポリグリシドールとしては、ゲル濾過クロマトグラフィー (GPC) を用いたポリエチレングリコール換算の重量平均分子量 (Mw) が好ましくは200~730,000、より好ましくは200~100,000、更に好ましくは600~20,000である。この場合、重量平均分子量が2000程度までのポリグリシドールは、室温で流動する高粘度液体であるが、重量平均分子量が3000を超えるポリグリシドールは室温で軟性ペースト状の固体である。また、平均分子量比 (Mw/Mn) が1.1~20、より好ましくは1.1~10であることが好ましい。

【0117】

上記ポリグリシドールは、その分子量の大小により室温（20℃）で粘度の高い水飴状液体からゴム状の固体状態まで見かけ形状が変化し、分子量の大きなものほど、室温（20℃）で流動性の低い、いわば固体（軟性ペースト固体）と呼ばれるものとなる。

【0118】

また、ポリグリシドールは分子量の大小に拘わらず、直鎖状ポリマーではなく、高度に分岐した分子鎖の絡み合いによるアモルファス（無定形）ポリマーである。これは、広角エックス線回折の結果から結晶の存在を示唆するピークは見られないことから認められる。

【0119】

また、分子中のA単位とB単位の比率は、モル比で $A : B = 1 / 9 \sim 9 / 1$ 、好ましくは $3 / 7 \sim 7 / 3$ である。

【0120】

本発明のバインダーポリマーとしては、(c)成分として上記ポリグリシドールの分子鎖の末端OH基の10%以上がハロゲン原子、非置換又は置換一価炭化水素基、 $R^{15}CO-$ 基（ R^{15} は非置換又は置換一価炭化水素基）、 R^{15}_3Si- 基（ R^{15} は上記と同じ）、アミノ基、アルキルアミノ基、 $H(OR^{16})_m-$ 基（ R^{16} は炭素数2～5のアルキレン基、 m は1～100の整数）及びリン原子を含む基から選ばれる1種又は2種以上の一価の基によって封鎖されたポリグリシドール誘導体を用いる。

【0121】

上記炭素数1～10の非置換又は置換の一価炭化水素基としては、上記 R^1 及び R^2 と同じものを用いることができ、特に炭素数1～8のものが好ましい。

【0122】

なお、置換基は末端OH基に各種基を導入する公知の手法を用いて封鎖を行うことができる。

【0123】

次に、上記(d)成分の架橋可能な官能基を有する化合物としては、①分子中

にエポキシ基を有する化合物と該エポキシ基と反応可能な2つ以上の活性水素基を有する化合物、②分子中にイソシアネート基を有する化合物とこのイソシアネート基と反応可能な2つ以上の活性水素基を有する化合物、③分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物を用いることができる。

【0124】

①分子中にエポキシ基を有する化合物としては、例えば、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ソルビタンポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、トリグリシジル・トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチルプロパンポリグリシジルエーテル、レゾルシンジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、エチレン・プロピレングリコール共重合体のジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、アジピン酸ジグリシジルエーテルなどの分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物が挙げられる。

【0125】

上記エポキシ基を有する化合物に、2つ以上の活性水素基を有する化合物、例えばアミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させて、三次元網目構造を形成することができる。これらを例示すると、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエチレンイミン、その他の多官能アミン、多官能カルボン酸などが挙げられる。

【0126】

②分子中にイソシアネート基を有する化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ナフチレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ビフェニレンジイソシアネート、ジフェニルエーテルジイソシアネート、トリジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネートなどの分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物が挙げられる。

【0127】

また、上記イソシアネート化合物と多価ポリオール化合物を反応させたイソシアネート末端のポリオール化合物も使用できる。これらはジフェニルメタンジイソシアネートやトリレンジイソシアネートなどのイソシアネート化合物と以下に挙げるポリオール化合物を反応させることにより得ることができる。

【0128】

この場合、イソシアネート化合物の〔NCO〕と、ポリオール化合物の〔OH〕の化学量論比は〔NCO〕＞〔OH〕であり、具体的には〔NCO〕：〔OH〕＝1.03／1～10／1の範囲、好ましくは1.10／1～5／1の範囲である。

【0129】

ポリオール化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、1,4-ビス-（βヒドロキシエトキシ）ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、3,9-ビス-（2-ヒドロキシ-1,1-ジメチル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロ〔5,5〕-ウンデカンなどが挙げられる。

【0130】

また、ポリオール化合物の代わりに、2つ以上の活性水素基を有するアミン化合物をイソシアネート化合物と反応させてもよい。アミン化合物としては、1級、2級のアミノ基を有するものを使用することができるが、1級アミノ基を有する化合物がより好ましい。例えばエチレンジアミン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 4-ジアミノブタン、ピペラジン等のジアミン類、ポリエチレンアミン等のポリアミン類、N-メチルジエタノールアミン、アミノエタノール等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの中でもより好ましいものは官能基の反応性が等しいジアミン類である。この場合もイソシアネート化合物の $[\text{NCO}]$ と、アミン化合物の $[\text{NH}_2]$ 、 $[\text{NH}]$ の化学量論比は $[\text{NCO}] > [\text{NH}_2] + [\text{NH}]$ である。

【0131】

これらイソシアネート基を有する化合物のみでは、三次元網目構造を形成することができない。三次元網目構造を形成するためには、これらの化合物に2つ以上の活性水素基を有する化合物、例えばアミン化合物、アルコール化合物、カルボン酸化合物、フェノール化合物を反応させることにより、三次元網目構造を形成することができる。このような2つ以上の活性水素基を有する化合物としては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、エチレングリコール・プロピレングリコール共重合体等の高分子ポリオール、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-ビス(β ヒドロキシエトキシ)ベンゼン、p-キシリレンジオール、フェニルジエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、ポリエチレンジイミン、その他の多官能アミン、多官能カルボン酸などが挙げられる。

【0132】

また、③反応性二重結合を有する化合物としては、ジビニルベンゼン、ジビニルスルホン、メタクリル酸アリル、ジメタクリル酸エチレングリコール、ジメタクリル酸ジエチレングリコール、ジメタクリル酸トリエチレングリコール、ジメ

タグリル酸ポリエチレングリコール（重量平均分子量200～1000）、ジメタクリル酸1, 3-ブチレングリコール、ジメタクリル酸1, 6-ヘキサンジオール、ジメタクリル酸ネオペンチルグリコール、ジメタクリル酸ポリプロピレングリコール（重量平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1, 3-ジメタクリロキシプロパン、2, 2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス-〔4-（メタクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、ジアクリル酸エチレングリコール、ジアクリル酸ジエチレングリコール、ジアクリル酸トリエチレングリコール、ジアクリル酸ポリエチレングリコール（重量平均分子量200～1000）、ジアクリル酸1, 3-ブチレングリコール、ジアクリル酸1, 6-ヘキサンジオール、ジアクリル酸ネオペンチルグリコール、ジアクリル酸ポリプロピレングリコール（重量平均分子量400）、2-ヒドロキシ-1, 3-ジアクリロキシプロパン、2, 2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、2, 2-ビス-〔4-（アクリロキシエトキシ・ポリエトキシ）フェニル〕プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、トリシクロデカンジメタノールアクリレート、水素添加ジシクロペンタジエンジアクリレート、ポリエステルジアクリレート、ポリエステルジメタクリレート、上記（I）の不飽和ポリウレタン化合物等の分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物が挙げられる。

【0133】

また必要に応じて、例えばグリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、メタクリル酸テトラヒドロフルフルル等のアクリル酸又はメタクリル酸エステル、メタクリロイルイソシアネート、2-ヒドロキシメチルメタクリル酸、N, N-ジメチルアミノエチルメタクリル酸等の分子中にアクリル酸基又はメタクリル酸基を1つ有する化合物を添加することができる。更に、N-メチロールアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド等の

アグリルアミド化合物、ビニルオキサゾリン類、炭酸ビニレン等のビニル化合物など、又はその他の反応性の二重結合を有する化合物を添加することもできる。

【0134】

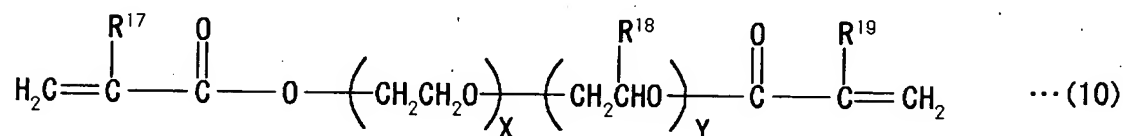
この場合にも、三次元網目構造を形成するためには、分子中に反応性二重結合を2つ以上有する化合物を必ず添加する必要がある。即ち、メタクリル酸メチルのような反応性二重結合を1つしか持たない化合物だけでは三次元網目構造を形成することはできないので、一部に少なくとも反応性二重結合を2つ以上有する化合物を必ず添加する必要がある。

【0135】

上記反応性二重結合を含有する化合物の中でも特に好ましい反応性モノマーとしては、上記(I)の不飽和ポリウレタン化合物、又は下記一般式(10)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物が挙げられ、これらと下記一般式(11)で示されるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物とを組み合わせる用いることが推奨される。

【0136】

【化13】

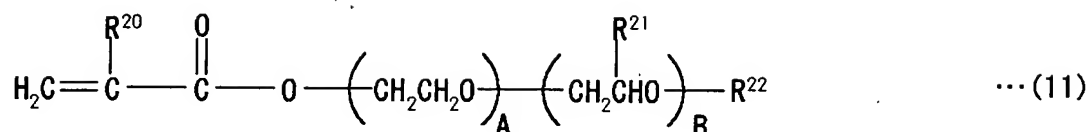


【0137】

(但し、式中、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} は水素原子、又はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1~6、特に1~4のアルキル基を示し、 $X \geq 1$ かつ $Y \geq 0$ の条件を満足するものか、又は $X \geq 0$ かつ $Y \geq 1$ の条件を満足するものであり、 $X+Y$ は100以下、特に1~30であることが好ましい。特に R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。)

【0138】

【化 14】



【0139】

(但し、式中、 R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} は水素原子、又はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基等の炭素数1～6、特に1～4のアルキル基を示し、 $A \geq 1$ かつ $B \geq 0$ の条件を満足するものか、又は $A \geq 0$ かつ $B \geq 1$ の条件を満足するものであり、 $A+B$ は100以下、特に1～30であることが好ましい。特に R^{20} 、 R^{21} 、 R^{22} はメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基が好ましい。)

【0140】

上記(I)の不飽和ポリウレタン化合物、又はポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物は、電極組成物中で加熱又は電子線、マイクロ波、高周波などを照射することによって、或いは混合物を加熱することにより三次元網目構造を形成することができる。

【0141】

この場合、一般には上記(I)の不飽和ポリウレタン化合物又はポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物は、これのみを反応させて三次元網目構造を形成することができるが、上述したように、不飽和ポリウレタン化合物又はポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物に、更に一官能性モノマーであるポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物を添加することが好ましい。これは、このモノエステル化合物の添加によって三次元網目上にポリオキシアルキレン分岐鎖を導入することができるためである。

【0142】

なお、不飽和ポリウレタン化合物又はポリオキシアルキレン成分を含有するジ

エステル化合物とポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物の組成比は、特に限定されないが、質量比で〔不飽和ポリウレタン化合物又はポリオキシアルキレン成分を含有するジエステル化合物／ポリオキシアルキレン成分を含有するモノエステル化合物〕＝0.2～10、特に0.5～5の範囲が電極塗膜強度向上の点から好ましい。

【0143】

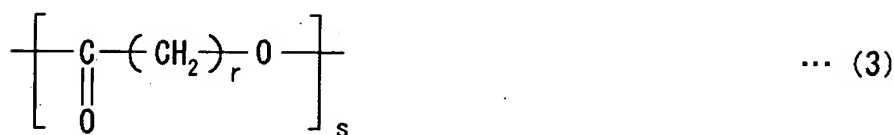
これら（a）～（c）、（d）成分を含むバインダーポリマーを、加熱、又は電子線、マイクロ波、高周波などを照射することによって、（d）成分の架橋可能な官能基を有する化合物を反応（重合）させて得られるポリマーの三次元網目構造に、上記（a）～（c）成分のポリマーの分子鎖が相互に絡みついた半相互侵入高分子網目構造を形成するものである。

【0144】

次に、上記（III）のバインダーポリマーとしては、下記一般式（3）で表わされる単位を含む熱可塑性樹脂を用いることが好ましい。

【0145】

【化15】



（式中、r は3～5、s は5以上の整数を示す。）

【0146】

このような熱可塑性樹脂としては、（E）ポリオール化合物と、（F）ポリイソシアネート化合物と、（G）鎖伸長剤とを反応させてなる熱可塑性ポリウレタン系樹脂を用いることが好ましい。なお、熱可塑性ポリウレタン系樹脂には、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂以外にも、ウレタン結合とウレア結合を有するポリウレタンウレア樹脂も含まれる。

【0147】

上記（E）成分のポリオール化合物としては、下記（i）～（vi）の化合物

の脱水反応又は脱アルコール反応によって得られるものが好ましく、特にポリエステルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオール、ポリエステルポリカーボネートポリオール、ポリカプロラクトンポリオール、又はこれらの混合物を用いることが好ましい。

(i) 一種以上の環状エステル(ラクトン)の開環重合で得られるポリエステルポリオール

(ii) (a) 上記環状エステル(ラクトン)の開環重合で得られるポリエステルポリオールとカルボン酸と、(b) 二価の脂肪族アルコール、カーボネート化合物、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルポリオールとから選ばれる各々1種以上を反応させることにより得られるポリエステルポリオール

(iii) 一種以上のカルボン酸と一種以上の二価脂肪族アルコールとの反応で得られるポリエステルポリオール

(iv) 一種以上のカルボン酸と一種以上のポリカーボネートポリオールとの反応で得られるポリエステルポリカーボネートポリオール

(v) 一種以上のカルボン酸と一種以上のポリエーテルポリオールとの反応で得られるポリエステルポリエーテルポリオール

(vi) 一種以上のカルボン酸と二価の脂肪族アルコール、ポリカーボネートポリオール及びポリエーテルポリオールから選ばれる2種以上との反応で得られるポリエステルポリオール

【0148】

この場合、環状エステル(ラクトン)としては、例えば γ -ブチロラクトン、 δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトンなどが挙げられる。

【0149】

カルボン酸としては、例えばグルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの炭素数5~14の直鎖状脂肪族ジカルボン酸；2-メチルコハク酸、2-メチルアジピン酸、3-メチルアジピン酸、3-メチルペンタン二酸、2-メチルオクタン二酸、3, 8-ジメチルデカン二酸、3, 7-ジメチルデカン二酸等の炭素数5~14の分岐鎖状脂肪族ジカルボン酸；テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸等の芳

香族ジカルボン酸；又はこれらのエステル形成性誘導体などが挙げられ、これら 1 種を単独で又は 2 種以上を組合わせて用いることができる。これらの中でも、炭素数 5～14 の直鎖状又は分岐鎖状の脂肪族ジカルボン酸が好ましく、特にアジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸を用いることが好ましい。

【0150】

二価の脂肪族アルコールとしては、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール等の炭素数 2～14 の直鎖状脂肪族ジオール；2-メチル-1, 3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、2-メチル-1, 8-オクタンジオール等の炭素数 3～14 の分岐鎖状脂肪族ジオール；シクロヘキサジメタノール、シクロヘキサジオール等の脂環式ジオールなどが挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組合わせて用いることができる。中でも、炭素数 4～10 の分岐又は鎖状の脂肪族ジオールが好ましく、特に 3-メチル-1, 5-ペンタンジオールが好ましい。

【0151】

カーボネート化合物としては、例えばジアルキルカーボネート、アルキレンカーボネート、ジアリールカーボネートなどが挙げられる。ジアルキルカーボネートとしては、例えばジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートなどが挙げられる。アルキレンカーボネートとしては、例えばエチレンカーボネートなどが挙げられる。ジアリールカーボネートとしては、例えばジフェニルカーボネート等が挙げられる。

【0152】

ポリカーボネートポリオールとしては、多価アルコールと前記カーボネート化合物から選ばれる 1 種以上のカーボネート化合物との脱アルコール反応などで得られるものが挙げられる。多価アルコールとしては、例えばエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタ

ンジオール、1，9-ノナンジオール、1，10-デカンジオール、ジエチレングリコール、1，4-シクロヘキサンジメタノールなどが挙げられる。

【0153】

ポリエーテルポリオールとしては、例えばポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、EO/PO共重合体、ポリオキシテトラメチレングリコールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0154】

このような(E)成分のポリオール化合物の数平均分子量は1，000～5，000であることが好ましく、より好ましくは1，500～3，000である。ポリオール化合物の数平均分子量が小さすぎると得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂フィルムの耐熱性、引張り伸び率などの物理特性が低下してしまう場合がある。一方、大きすぎると合成時の粘度が上昇し、得られる熱可塑性ポリウレタン系樹脂の製造安定性が低下する場合がある。なお、ここでいうポリオール化合物の数平均分子量は、いずれもJIS K1577に準拠して測定した水酸基価に基づいて算出した数平均分子量を意味する。

【0155】

上記(F)成分のポリイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、1，5-ナフチレンジイソシアネート、3，3'-ジクロロ-4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート類；ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、4，4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添化キシリレンジイソシアネート等の脂肪族又は脂環式ジイソシアネート類などが挙げられる。

【0156】

上記(G)成分の鎖伸長剤としては、イソシアネート基と反応性の活性水素原子を分子中に2個有し、かつ分子量が300以下である低分子量化合物を用いることが好ましい。

【0157】

このような低分子量化合物としては、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール等の脂肪族ジオール；1, 4-ビス（ β -ヒドロキシエトキシ）ベンゼン、1, 4-シクロヘキサジオール、ビス（ β -ヒドロキシエチル）テレフタレート、キシリレングリコール等の芳香族ジオール又は脂環式ジオール；ヒドラジン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、プロピレンジアミン、キシリレンジアミン、イソホロレンジアミン、ピペラジン、ピペラジン誘導体、フェニレンジアミン、トリレンジアミン等のジアミン；アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等のアミノアルコールなどが挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を組合わせて用いることができる。

【0158】

本発明熱可塑性ポリウレタン系樹脂においては、（E）成分のポリオール化合物100質量部に対して（F）成分のポリイソシアネート化合物を5～200質量部、好ましくは20～100質量部添加し、（G）成分の鎖伸長剤を1～200質量部、好ましくは5～100質量部添加することが好ましい。

【0159】

また、本発明熱可塑性樹脂は、下記式から求めた膨潤率が150～800質量%の範囲であり、好ましくは250～500質量%、より好ましくは250～400質量%である。

【0160】

【数2】

$$\text{膨潤率 (\%)} = \frac{\text{20℃で電解質溶液に24時間浸漬した後のイオン導電性組成物の質量 (g)}}{\text{20℃で電解質溶液に浸漬前の熱可塑性樹脂の質量 (g)}} \times 100$$

【0161】

次に、上記（IV）のバインダーポリマーであるフッ素系高分子材料としては

、例えばポリフッ化ビニリデン (P V D F)、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン (H F P) 共重合体 [P (V D F-H F P)]、フッ化ビニリデン-塩化3フッ化エチレン (C T F E) 共重合体 [P (V D F-C T F E)]、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム [P (V D F-H F P)]、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレンフッ素ゴム [P (V D F-T F E-H F P)]、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテルフッ素ゴム等が挙げられる。フッ化ビニリデン系ポリマーとしては、フッ化ビニリデンが50質量%以上、特に70質量%以上(上限値は97質量%程度である)であるものが好ましい。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン (P V D F)、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンとの共重合体 [P (V D F-H F P)]、フッ化ビニリデンと塩化3フッ化エチレンとの共重合体 [P (V D F-C T F E)] が好ましい。

【0162】

この場合、フッ素系ポリマーの重量平均分子量は、500,000以上、好ましくは500,000~2,000,000、より好ましくは500,000~1,500,000である。重量平均分子量が小さすぎると物理的強度が著しく低下する場合がある。

【0163】

以上のようにして得られる電極組成物(分極性電極組成物)を集電体上に塗布することにより、本発明の二次電池用電極又は分極性電極が得られる。

得られる本発明の二次電池用正極は、以下の方法で測定した場合のインピーダンスが3.0mΩ以下、好ましくは2.0mΩ以下である。

得られる本発明の二次電池用負極は、以下の方法で測定した場合のインピーダンスが150mΩ以下、好ましくは80mΩ以下である。

また、本発明の分極性電極は、以下の方法で測定した場合のインピーダンスが200mΩ以下、好ましくは100mΩ以下である。

《インピーダンスの測定方法》

電極組成物(分極性電極組成物)を厚さ20μmのアルミ箔上に、ドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥、硬化して、供試電極を作成し、

この電極をロールプレスすることによって、電極板の厚さを $100\ \mu\text{m}$ に調製する。得られた電極を直径 $20\ \text{mm}$ に切り取り、同じく直径 $20\ \text{mm}$ の銅板 2 枚に $0.3\ \text{MPa}$ の圧力で挟み込み周波数 $1\ \text{kHz}$ で交流インピーダンス測定を行う。

【0164】

〈二次電池〉

本発明の二次電池は、正極と負極とセパレーターと電解質溶液とを含み、この場合、正極及び負極のいずれか一方又は両方として本発明の二次電池用電極を用いるものである。

【0165】

なお、電解質溶液は、イオン導電性塩をこのイオン導電性塩を溶解することができる溶媒に溶解させたものである。

【0166】

上記イオン導電性塩としては、通常のリチウム系電池に用いられているものであれば特に制限なく使用することができ、例えば LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3COO 、 NaClO_4 、 NaBF_4 、 NaSCN 、 KBF_4 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{BF}_4)_2$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NBF}_4$ 、 $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NClO}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$ 等が挙げられ、これらの 1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせて用いることができる。

【0167】

上記イオン導電性塩を溶解することができる溶媒としては、例えばジブチルエーテル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルテトラグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム等、グリコールエーテル類（エチルセルソルブ、エチルカルビトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルビトールなど）等の鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサン等の複素環式エーテル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチルー

1, 3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、その他リチウム系電池に一般に使用される溶剤である水、アルコール溶剤（メタノール、エタノール、ブタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、グリセリンなど）、ポリオキシアルキレンポリオール（ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリオキシエチレン・オキシプロピレングリコール、並びにこれらの2種以上の併用）、アミド溶剤（N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノンなど）、カーボネート溶剤（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等）、イミダゾリジノン溶剤（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）などが挙げられ、これらの溶媒の中から1種を単独で又は2種以上を混合して用いることもできる。これらの中でも特に非水溶媒であるプロピレンカーボネートなどのカーボネート系溶剤が好ましい。なお、溶媒中のイオン導電性塩の濃度は0.5~1.5 mol/L程度である。

【0168】

セパレータ基材としては、特に制限されないが、例えばフッ素系ポリマー、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニリデン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリビニルアルコール、ポリメタクリロニトリル、ポリビニルアセテート、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンイミン、ポリブタジエン、ポリスチレン、ポリイソプレン、ポリウレタン系高分子及びこれらの誘導体、セルロース、紙、不織布から選ばれる1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0169】

なお、セパレータ基材には、フィラーを添加することもできる。このようなフィラーとしてはセパレータを構成するポリマーと共にマトリックスを形成し、高分子との界面に電解質溶液を含浸し得る微細孔を形成できるものであれば特に限定されず、無機、有機、粒子形状、粒子径、密度、表面状態等の物性は特に問わ

ない。

【0170】

二次電池の形状としては、フィルム状（ペーパー型）のものが好適であるが、これに限られるものではなく、ボタン型、コイン型、角型、積層型、或いはスパイラル構造を有する筒型など種々の形状のものを用いることができる。

【0171】

本発明の二次電池は、ビデオカメラ、ノート型パソコンや携帯端末等の主電源、メモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車又はハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム、電池と組み合わせたロードレベリング電源等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

【0172】

＜電気二重層キャパシタ＞

本発明の電気二重層キャパシタは、上記のようにして得られる一对の本発明分極性電極間にセパレータを介在させ、電解質を充填してなるものである。この場合、分極性電極として本発明の分極性電極を用いるものである。

【0173】

電解質溶液のイオン導電性塩としては、通常電気二重層キャパシタに用いられるイオン導電性塩を用いることができるが、特に一般式： $R^1R^2R^3R^4N^+$ 又は $R^1R^2R^3R^4P^+$ （但し、 $R^1\sim R^4$ は互いに同一又は異なってもよい炭素数1～10のアルキル基である）等で示される第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 $N(CF_3SO_2)_2^-$ 、 PF_6^- 、 ClO_4^- 等のアニオンとを組み合わせた塩が好ましい。

【0174】

具体的には、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 、 $(C_3H_7)_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4PBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4PBF_4$ 、 $(C_4H_9)_3CH_3PBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(Ph-CH_2)PBF_4$ （Phはフェニル基を示す）、 $(C_2H_5)_4PPF_6$ 、 $(C_2H_5)PCF_3SO_2$ 、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_4H_9)_4NBF_4$ 、 $(C_6H_{13})_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_6NPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 等が挙げられ、これらの1種

を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0175】

上記イオン導電性塩を溶解することができる溶媒としては、ジブチルエーテル、1,2-ジメトキシエタン、1,2-エトキシメトキシエタン、メチルジグリム、メチルトリグリム、メチルトetraグリム、エチルグリム、エチルジグリム、ブチルジグリム等、グリコールエーテル類（エチルセルソルブ、エチルカルビトール、ブチルセルソルブ、ブチルカルビトール等）などの鎖状エーテル類、テトラヒドロフラン、2-メチルトetraヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサラン等の複素環式エーテル、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、3-エチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン等のブチロラクトン類、その他電気化学素子に一般に使用される溶剤であるアミド溶剤（N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-メチルピロリジノン等）、カーボネート溶剤（ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、スチレンカーボネート等）、イミダゾリジノン溶剤（1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）などが挙げられ、これらの溶媒の中から1種を単独で又は2種以上を混合して用いることもできる。

【0176】

この場合、本発明の電解質溶液の溶媒中のイオン導電性塩の濃度は0.5～3.0 mol/L、好ましくは0.7～2.2 mol/Lである。

【0177】

セパレータとしては、通常電気二重層キャパシタ用のセパレータ基材として用いられているものを使用することができる。例えばポリエチレン不織布、ポリプロピレン不織布、ポリエステル不織布、PTFE多孔体フィルム、クラフト紙、レーヨン繊維・サイザル麻繊維混抄シート、マニラ麻シート、ガラス繊維シート、セルロース系電解紙、レーヨン繊維からなる抄紙、セルロースとガラス繊維の混抄紙、又はこれらを組み合わせて複数層に構成したものなどを使用することができる。

【0178】

なお、セパレータとして、上記電気二重層キャパシタ用分極性電極に用いたポリマーバインダーをフィルム状に形成したものをを用いることができる。これにより、電極用ポリマーバインダーと組成が共通し、電極－セパレータ間の界面を一体化制御できるので、更に内部抵抗を下げるができるものである。

【0179】

本発明の電気二重層キャパシタは、低インピーダンスの分極性電極を使用することにより、高いパワー密度とエネルギー密度を持つ。

【0180】

なお、本発明の電気二重層キャパシタは、パソコンや携帯端末等のメモリのバックアップ電源用途をはじめとして、パソコン等の瞬時停電対策用電源、電気自動車又はハイブリッド自動車への応用、太陽電池と併用したソーラー発電エネルギー貯蔵システム、電池と組み合わせたロードレベリング電源等の様々な用途に好適に用いることができるものである。

【0181】

【実施例】

以下、合成例、実施例及び比較例を示し、本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0182】

〔合成例1〕 不飽和ポリウレタン化合物の合成

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、予め脱水した水酸基価36.1のエチレンオキシド（EO）／プロピレンオキシド（PO）ランダム共重合ジオール（但し、EO／PO＝7／3（モル比））870質量部と、4，4'－ジフェニルメタンジイソシアネート107.4質量部と、溶媒としてメチルエチルケトン100質量部を仕込み、80℃で3時間攪拌、混合してイソシアネート基末端のポリウレタンプレポリマーを得た。

【0183】

その後、反応器ごと50℃に冷却し、ベンゾキノン0.3質量部、ジブチル錫ラウレート5質量部、ヒドロキシエチルアクリレート16.3質量部、1，4－

ブタンジオール 6, 3 質量部を加えて、50℃で3時間反応させた後、減圧下でメチルエチルケトンを除去し、不飽和ポリウレタン化合物を得た。

得られた不飽和ポリウレタン化合物についてGPCで重量平均分子量を測定したところ、17, 300と6, 200の分布を有することが認められた。

【0184】

〔合成例2〕 セルロース誘導体の合成

8 gのヒドロキシプロピルセルロース〔モル置換度(MS) = 4.65、日本曹達(株)製〕を400 mLのアクリロニトリルに懸濁させ、4 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 1 mLを加えて30℃で4時間攪拌した。

【0185】

上記の反応混合液を酢酸を用いて中和した後、大量のメタノールに注加することでシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを得た。

【0186】

不純物を取り除くためにシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースをアセトンに溶解し、透析膜チューブに充填し、イオン交換水を用いて透析精製を行った。透析中に析出するシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを採取し、乾燥した。

【0187】

得られたシアノエチル化ヒドロキシプロピルセルロースを元素分析に供したところN%が7.3 質量%であることが判明した。この値からヒドロキシプロピルセルロース中の水酸基のシアノエチル基によるキャップ率は94%であった。

【0188】

〔合成例3〕 ポリグリシドール誘導体の合成

フラスコ内にグリシドール濃度が4.2 mol/Lとなるように塩化メチレンを溶媒として仕込み、反応温度を-10℃にセットした。

【0189】

触媒(反応開始剤)としてトリフルオロボレート・ジエチルエーテレート($\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$)を $1.2 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ になるように添加して、窒素ガス気流下、3時間攪拌しながら反応させた。反応終了後、メタノールを添加して反応

を停止させた。その後、メタノールと塩化メチレンを減圧下で蒸留除去した。

【0190】

得られた粗製ポリマーを水に溶解して炭酸水素ナトリウムで中和した後、溶液をイオン交換樹脂（商品名：アンバーライト IRC-76；オルガノ株式会社製）を充填したカラムを通過させた。カラム通過後の溶液を5℃の濾紙で濾別し、濾液を減圧下で蒸留し、乾燥した。

【0191】

得られた精製ポリグリシドールを0.1M食塩水を移動相とするゲル濾過クロマトグラフィー（GPC）で分析し、ポリエチレングリコール換算の重量平均分子量を測定したところ6250であった。また、広角エックス線回折により結晶性を評価したところ非晶質であり、室温での状態は軟質ペースト固体であった。

【0192】

得られたポリグリシドール3質量部をジオキサン20質量部とアクリロニトリル14質量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム0.16質量部を1質量部の水に溶解した水酸化ナトリウム溶液を添加して、25℃で10時間攪拌した。反応終了後、混合液に20質量部の水を加え、次いでイオン交換樹脂（商品名：アンバーライト IRC-76；オルガノ株式会社製）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50質量部のアセトンを加え、不溶部分を濾別した。濾過した溶液を減圧濃縮し、粗製シアノエチル化ポリグリシドールを得た。

この粗製シアノエチル化ポリグリシドールをアセトンに溶解し、5Aの濾紙で濾過した後、水に沈殿させて析出した成分を集めた。このアセトン溶解、水に沈殿という操作を2回繰り返した後、50℃で減圧乾燥して精製シアノエチル化ポリグリシドールを得た。

【0193】

得られた精製シアノエチル化ポリグリシドールの赤外吸収スペクトルを測定したところ、水酸基の吸収は観察されず、総ての水酸基がシアノエチル基で置換されていることがわかった。また、広角エックス線回折により結晶性を評価したところ、室温で非晶質であった。更に、室温での状態は軟性ペースト固体であった

【0194】

〔合成例4〕 ポリビニルアルコール誘導体の合成

攪拌羽根を装着した反応容器にポリビニルアルコール（平均重合度500、ビニルアルコール分率=98%以上）10質量部とアセトン70質量部を仕込み、攪拌下で水酸化ナトリウム1.81質量部を水2.5質量部に溶解した水溶液を徐々に加え、室温で1時間攪拌した。

この溶液にグリシドール67質量部をアセトン100質量部に溶かした溶液を3時間かけて徐々に添加し、50℃で8時間攪拌、反応させた。反応終了後、攪拌を止めるとポリマーが沈降してくるので、その沈降物を集めて水400質量部に溶解し、酢酸で中和した後、透析精製し、溶液を凍結乾燥してジヒドロキシプロピル化ポリビニルアルコールを得た。収量は22.50質量部であった。

【0195】

得られたPVAポリマー3質量部をジオキサン20質量部とアクリロニトリル14質量部に混合した。この混合溶液に水酸化ナトリウム0.16質量部を1質量部の水に溶解した水酸化ナトリウム水溶液を加えて、25℃で10時間攪拌した。

次に、イオン交換樹脂（商品名；アンバーライト IRC-76，オルガノ株式会社製）を用いて中和した。イオン交換樹脂を濾別した後、溶液に50質量部のアセトンを加えて不溶部を濾別した。アセトン溶液を透析膜チューブに入れ、流水で透析した。透析膜チューブ内に沈殿するポリマーを集めて、再びアセトンに溶解して濾過し、アセトンを蒸発させてシアノエチル化された合成例1のPVAポリマー誘導体を得た。

得られたポリマー誘導体は、赤外吸収スペクトルにおける水酸基の吸収は確認できず、水酸基が完全にシアノエチル基で封鎖されている（封鎖率100%）ことが確認できた。

【0196】

〔合成例5〕 熱可塑性ポリウレタン樹脂

攪拌機、温度計及び冷却管を備えた反応器に、予め加熱脱水したポリカプロラ

クトンジオール（プラクセル220N、ダイセル化学工業（株）製）64.34質量部と、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート28.57質量部とを仕込み、窒素気流下、120℃で2時間攪拌、混合した後、1,4-ブタンジオール7.09質量部を加えて、同様に窒素気流下、120℃にて反応させた。反応が進行し、反応物がゴム状になった時点で反応を停止した。その後、反応物を反応器から取り出し、100℃で12時間加熱し、赤外線吸収スペクトルでイソシアネート基の吸収ピークが消滅したのを確認して加熱をやめ、固体状のポリウレタン樹脂を得た。

【0197】

得られたポリウレタン樹脂の重量平均分子量（Mw）は 1.71×10^5 であった。このポリウレタン樹脂を炭酸エチレン／炭酸プロピレン＝1／1（容量比）の混合溶液1リットルに支持塩として1モルの LiPF_6 を溶解した電解質溶液に20℃で24時間浸漬することにより求めた膨潤率は400%であった。

【0198】

〔実施例1〕 正極活物質混合粉体及び正極の製造（1）

正極活物質として平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の LiCoO_2 97質量部と、導電性粉末物質として平均粒径 42 nm のデンカブラック3質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機（クラボウ製マゼルスターKK-102N）を用いて公転、自転共に約1000rpmで5分間を3回、乾式混合を行い正極活物質混合粉体を得た。

この正極活物質混合粉体88質量部と、合成例1の不飽和ポリウレタン化合物8質量部、メトキシジエチレングリコールモノメタクリレート4質量部、N-メチル-2-ピロリドン30質量部、アゾビスイソブチロニトリル0.1質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機（クラボウ製マゼルスターKK-102N）を用いて公転、自転共に約1000rpmで5分間、公転約1000rpm、自転270rpmで1分間のセットを3セット、湿式混合と脱泡を行いペースト状の正極用バインダー組成物を得た。

この正極用バインダー組成物をアルミ箔上にドクターブレードにより塗布した後、80℃で2時間乾燥、硬化して、正極を作成した。この正極をロールプレスすることによって、厚さ $100 \mu\text{m}$ の実施例1の正極が得られた。また、その時

の正極の密度は、 3.0 g/cm^3 であった。得られた電極を直径 20 mm に切り取り、同じく直径 20 mm の銅板 2 枚に 0.3 MPa の圧力で挟み込み、周波数 1 kHz で交流インピーダンス測定を行った結果、この正極のインピーダンスは、 2.5Ω であった。

【0199】

〔実施例 2〕 正極活物質混合粉体及び正極の製造 (2)

正極活物質として平均粒径 $5 \mu\text{m}$ の LiCoO_2 97 質量部と、導電性粉末物質として平均粒径 42 nm のデンカブラック 3 質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機（クラボウ製マゼルスター KK-102N）を用いて公転、自転共に約 1000 rpm で 5 分間を 3 回、乾式混合を行い正極活物質混合粉体を得た。

この正極活物質混合粉体 88 質量部と、合成例 1 の不飽和ポリウレタン化合物 6 質量部、メトキシジエチレングリコールモノメタクリレート 3 質量部、合成例 2 のセルロース誘導体 3 質量部、N-メチル-2-ピロリドン 30 質量部、アゾビスイソブチロニトリル 0.1 質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機（クラボウ製マゼルスター KK-102N）を用いて公転、自転共に約 1000 rpm で 5 分間、公転約 1000 rpm 、自転 270 rpm で 1 分間のセットを 3 セット、湿式混合と脱泡を行いペースト状の正極用バインダー組成物を得た。

この正極用バインダー組成物をアルミ箔上に、ドクターブレードにより塗布した後、 80°C で 2 時間乾燥、硬化して、正極を作成した。この正極をロールプレスすることによって、厚さ $100 \mu\text{m}$ の実施例 1 の正極が得られた。また、その時の正極の密度は、 3.0 g/cm^3 であった。得られた電極を直径 20 mm に切り取り、同じく直径 20 mm の銅板 2 枚に 0.3 MPa の圧力で挟み込み、周波数 1 kHz で交流インピーダンス測定を行った結果、この正極のインピーダンスは、 2.3Ω であった。

【0200】

〔実施例 3〕 正極活物質混合粉体及び正極の製造 (3)

実施例 2 において合成例 2 のセルロース誘導体の代わりに合成例 3 のポリグリシドール誘導体を用いる以外は実施例 2 と同様にして正極用バインダー組成物を作成し、同様に乾燥、硬化させて正極を得た。この正極をロールプレスすること

によって、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の正極が得られた。また、その時の正極の密度は、 $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。得られた電極を直径 $20\ \text{mm}$ に切り取り、同じく直径 $20\ \text{mm}$ の銅板 2 枚に $0.3\ \text{MPa}$ の圧力で挟み込み、周波数 $1\ \text{kHz}$ で交流インピーダンス測定を行った結果、この正極のインピーダンスは、 $2.4\ \Omega$ であった。

【0201】

〔実施例 4〕 正極活物質混合粉体及び正極の製造 (4)

実施例 2 において合成例 2 のセルロース誘導体の代わりに合成例 4 のポリビニルアルコール誘導体を用いる以外は実施例 2 と同様にして正極用バインダー組成物を作成し、同様に乾燥、硬化させて正極を得た。この正極をロールプレスすることによって、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の正極が得られた。また、その時の正極の密度は、 $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。得られた電極を直径 $20\ \text{mm}$ に切り取り、同じく直径 $20\ \text{mm}$ の銅板 2 枚に $0.3\ \text{MPa}$ の圧力で挟み込み、周波数 $1\ \text{kHz}$ で交流インピーダンス測定を行った結果、この正極のインピーダンスは、 $2.4\ \Omega$ であった。

【0202】

〔実施例 5〕 正極活物質混合粉体及び正極の製造 (5)

正極活物質として平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の LiCoO_2 97 質量部と、導電性粉末物質として平均粒径 $42\ \text{nm}$ のデンカブラック 3 質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機（クラボウ製マゼルスター KK-102N）を用いて公転、自転共に約 $1000\ \text{rpm}$ で 5 分間を 3 回、乾式混合を行い正極活物質混合粉体を得た。

この正極活物質混合粉体 97 質量部と、合成例 5 の熱可塑性ポリウレタン系樹脂が 7 質量%溶解した N-メチル-2-ピロリドン溶液 42.9 質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機（クラボウ製マゼルスター KK-102N）を用いて公転、自転共に約 $1000\ \text{rpm}$ で 5 分間、公転約 $1000\ \text{rpm}$ 、自転 $270\ \text{rpm}$ で 1 分間のセットを 3 セット、湿式混合と脱泡を行いペースト状の正極用バインダー組成物を得た。

この正極用バインダー組成物をアルミ箔上に、ドクターブレードにより塗布した後、 80°C で 2 時間乾燥、硬化して、正極を作成した。この正極をロールプレ

スすることによって、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の実施例 1 の正極が得られた。また、その時の正極の密度は、 $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。得られた電極を直径 $20\ \text{mm}$ に切り取り、同じく直径 $20\ \text{mm}$ の銅板 2 枚に $0.3\ \text{MPa}$ の圧力で挟み込み、周波数 $1\ \text{kHz}$ で交流インピーダンス測定を行った結果、この正極のインピーダンスは、 $1.9\ \Omega$ であった。

【0203】

〔実施例 6〕 正極活物質混合粉体及び正極の製造 (6)

正極活物質として平均粒径 $5\ \mu\text{m}$ の LiCoO_2 97 質量部と、導電性粉末物質として平均粒径 $42\ \text{nm}$ のデンカブラック 3 質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機（クラボウ製マゼルスター KK-102N）を用いて公転、自転共に約 $1000\ \text{rpm}$ で 5 分間を 3 回、乾式混合を行い正極活物質混合粉体を得た。

この正極活物質混合粉体 97 質量部と、ポリフッ化ビニリデンが 10 質量% 溶解した N-メチル-2-ピロリドン溶液 30 質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機（クラボウ製マゼルスター KK-102N）を用いて公転、自転共に約 $1000\ \text{rpm}$ で 5 分間、公転約 $1000\ \text{rpm}$ 、自転 $270\ \text{rpm}$ で 1 分間のセットを 3 セット、湿式混合と脱泡を行いペースト状の正極用バインダー組成物を得た。

この正極用バインダー組成物をアルミ箔上に、ドクターブレードにより塗布した後、 80°C で 2 時間乾燥、硬化して、正極を作成した。この正極をロールプレスすることによって、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の実施例 1 の正極が得られた。また、その時の正極の密度は、 $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。得られた電極を直径 $20\ \text{mm}$ に切り取り、同じく直径 $20\ \text{mm}$ の銅板 2 枚に $0.3\ \text{MPa}$ の圧力で挟み込み、周波数 $1\ \text{kHz}$ で交流インピーダンス測定を行った結果、この正極のインピーダンスは、 $2.3\ \Omega$ であった。

【0204】

〔比較例 1〕 正極活物質混合粉体及び正極の製造 (7)

実施例 5 において遊星型混合機を用いる代わりにプロペラ攪拌機を用い、 $200\ \text{rpm}$ で 2 時間混合する以外は実施例 5 と同様にして正極用バインダー組成物を作成し、同様に乾燥させて正極を得た。この正極をロールプレスすることによ

って、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の比較例 1 の正極が得られた。また、その時の正極の密度は、 $3.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。得られた電極を直径 $20\ \text{mm}$ に切り取り、同じく直径 $20\ \text{mm}$ の銅板 2 枚に $0.3\ \text{MPa}$ の圧力で挟み込み、周波数 $1\ \text{kHz}$ で交流インピーダンス測定を行った結果、この正極のインピーダンスは、 $3.2\ \Omega$ であった。

【0205】

〔実施例 7〕 負極活物質混合粉体及び負極の製造 (1)

負極活物質として平均粒径 $6\ \mu\text{m}$ の MCMB (MCMB 6-28; 大阪ガスケミカル (株) 製) 98 質量部と、導電性粉末物質として平均粒径 $42\ \text{nm}$ のデニカブラックを 2 質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機 (クラボウ製マゼルスター KK-102N) を用いて公転、自転共に約 $1000\ \text{rpm}$ で 5 分間を 3 回、乾式混合を行い負極活物質混合粉体を得た。

この負極活物質混合粉体 98 質量部と、ポリフッ化ビニリデンを 2 質量% 溶解した N-メチル-2-ピロリドン溶液 100 質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機 (クラボウ製マゼルスター KK-102N) を用いて公転、自転共に約 $1000\ \text{rpm}$ で 5 分間、公転約 $1000\ \text{rpm}$ 、自転 $270\ \text{rpm}$ で 1 分間のセットを 3 セット、湿式混合と脱泡を行いペースト状の正極用バインダー組成物を得た。活物質混合粉体を得た。

この負極用バインダー組成物をアルミ箔上に、ドクターブレードにより塗布した後、 80°C で 2 時間乾燥して、負極を作成した。この負極をロールプレスすることによって、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の負極が得られた。また、その時の負極の密度は $1.5\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。得られた電極を直径 $20\ \text{mm}$ に切り取り、同じく直径 $20\ \text{mm}$ の銅板 2 枚に $0.3\ \text{MPa}$ の圧力で挟み込み、周波数 $1\ \text{kHz}$ で交流インピーダンス測定を行った結果、この正極のインピーダンスは、 $3.0\ \text{m}\Omega$ であった。

【0206】

〔実施例 8〕 二次電池 (1)

実施例 6 の正極と実施例 7 の負極とを用いて、セパレータ基材 (PP/PE/PP の三層構造膜) を正負極間に介在させて、この電池構造体をアルミニウムラ

ミネート外装袋に挿着した後、ラミネート外装袋内部を減圧し、ラミネート材と電池構造体とを密着させた後、ニードルで通した穴から炭酸エチレン／炭酸ジエチル＝1／1（容量比）1 Lに支持塩として1モルの LiPF_6 を溶解した電解液を注液し、ラミネートを封止して、図3に示したラミネート型二次電池を作成した。なお、図3中1は正極集電体、2は負極集電体、3は正極、4は負極、5はセパレータ、6はタブ、7はラミネート外装袋をそれぞれ示す。

【0207】

【実施例9】 電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体及び分極性電極の製造（1）

活性炭（MSP20、平均粒径 $8\mu\text{m}$ 、関西熱化学（株）製）92質量部と、導電性粉末物質として平均粒径 30nm のケッチェンブラック8質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機（クラボウ製マゼルスターKK-102N）を用いて公転、自転共に約 1000rpm で5分間を3回、乾式混合を行い炭素材料混合粉体を得た。

この炭素材料混合粉体8.8質量部と、合成例1の不飽和ポリウレタン化合物8質量部、メトキシジエチレングリコールモノメタクリレート4質量部、N-メチル-2-ピロリドン70質量部、アゾビスイソブチロニトリル0.1質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機（クラボウ製マゼルスターKK-102N）を用いて公転、自転共に約 1000rpm で5分間、公転約 1000rpm 、自転 270rpm で1分間のセットを3セット、湿式混合と脱泡を行いペースト状の分極性電極用バインダー組成物を得た。

この分極性電極用バインダー組成物をアルミ箔上に、ドクターブレードにより塗布した後、 80°C で2時間乾燥後、硬化して、分極性電極を作成した。この分極性電極をロールプレスすることによって、厚さ $100\mu\text{m}$ の分極性電極が得られた。また、その時の分極性電極の密度は、 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ であった。得られた電極を直径 20mm に切り取り、同じく直径 20mm の銅板2枚に 0.3MPa の圧力で挟み込み、周波数 1kHz で交流インピーダンス測定を行った結果、この分極性電極のインピーダンスは、 $140\text{m}\Omega$ であった。

【0208】

〔実施例 1 0〕 電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体及び分極性電極の製造 (2)

活性炭 (M S P 2 0、平均粒径 $8 \mu\text{m}$ 、関西熱化学 (株) 製) 9 2 質量部と、導電性粉末物質として平均粒径 30 nm のケッチェンブラック 8 質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機 (クラボウ製マゼルスター K K - 1 0 2 N) を用いて公転、自転共に約 1000 rpm で 5 分間を 3 回、乾式混合を行い炭素材料混合粉体を得た。

この炭素材料混合粉体 8 8 質量部と、合成例 1 の不飽和ポリウレタン化合物 6 質量部、メトキシジエチレングリコールモノメタクリレート 3 質量部、合成例 2 のセルロース誘導体 3 質量部、N-メチルー 2-ピロリドン 7 0 質量部、アソビスイソブチロニトリル 0. 1 質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機 (クラボウ製マゼルスター K K - 1 0 2 N) を用いて公転、自転共に約 1000 rpm で 5 分間、公転約 1000 rpm 、自転 270 rpm で 1 分間のセットを 3 セット、湿式混合と脱泡を行いペースト状の分極性電極用バインダー組成物を得た。

この分極性電極用バインダー組成物をアルミ箔上に、ドクターブレードにより塗布した後、 80°C で 2 時間乾燥後、硬化して、分極性電極を作成した。この分極性電極をロールプレスすることによって、厚さ $100 \mu\text{m}$ の分極性電極が得られた。また、その時の分極性電極の密度は 0.6 g/cm^3 であった。得られた電極を直径 20 mm に切り取り、同じく直径 20 mm の銅板 2 枚に 0.3 MPa の圧力で挟み込み、周波数 1 kHz で交流インピーダンス測定を行った結果、この分極性電極のインピーダンスは、 $110 \text{ m}\Omega$ であった。

【0 2 0 9】

〔実施例 1 1〕 電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体及び分極性電極の製造 (3)

実施例 1 0 において合成例 2 のセルロース誘導体の代わりに合成例 3 のポリグリシドール誘導体を用いる以外は実施例 1 0 と同様にして分極性電極用バインダー組成物を作成し、同様に乾燥、硬化させて分極性電極を得た。この分極性電極をロールプレスすることによって、厚さ $100 \mu\text{m}$ の分極性電極が得られた。また、その時の分極性電極の密度は 0.6 g/cm^3 であった。得られた電極を直

径 20 mm に切り取り、同じく直径 20 mm の銅板 2 枚に 0.3 MPa の圧力で挟み込み、周波数 1 kHz で交流インピーダンス測定を行った結果、この分極性電極のインピーダンスは、120 mΩ であった。

【0210】

〔実施例 12〕 電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体及び分極性電極の製造 (4)

実施例 10 において合成例 2 のセルロース誘導体の代わりに合成例 4 のポリビニルアルコール誘導体を用いる以外は実施例 10 と同様にして分極性電極用バインダー組成物を作成し、同様に乾燥、硬化させて分極性電極を得た。この分極性電極をロールプレスすることによって、厚さ 100 μm の分極性電極が得られた。また、その時の分極性電極の密度は、0.6 g/cm³ であった。得られた電極を直径 20 mm に切り取り、同じく直径 20 mm の銅板 2 枚に 0.3 MPa の圧力で挟み込み、周波数 1 kHz で交流インピーダンス測定を行った結果、この分極性電極のインピーダンスは、120 mΩ であった。

【0211】

〔実施例 13〕 電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体及び分極性電極の製造 (5)

活性炭 (MSP20、平均粒径 20 μm、関西熱化学 (株) 製) 92 質量部と、導電性粉末物質として平均粒径 30 nm のケッチェンブラック 8 質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機 (クラボウ製マゼルスター KK-102N) を用いて公転、自転共に約 1000 rpm で 5 分間を 3 回、乾式混合を行い炭素材料混合粉体を得た。

この炭素材料混合粉体 95 質量部と、合成例 5 の熱可塑性ポリウレタン樹脂が 5 質量% 溶解した N-メチル-2-ピロリドン溶液 100 質量部とを混合容器に取り、遊星型混合機 (クラボウ製マゼルスター KK-102N) を用いて公転、自転共に約 1000 rpm で 5 分間、公転約 1000 rpm、自転 270 rpm で 1 分間のセットを 3 セット、湿式混合と脱泡を行いペースト状の分極性電極用バインダー組成物を得た。

この分極性電極用バインダー組成物をアルミ箔上に、ドクターブレードにより

塗布した後、80℃で2時間乾燥して、分極性電極を作成した。この分極性電極をロールプレスすることによって、厚さ100 μ mの分極性電極が得られた。また、その時の分極性電極の密度は、0.6g/cm³であった。得られた電極を直径20mmに切り取り、同じく直径20mmの銅板2枚に0.3MPaの圧力で挟み込み、周波数1kHzで交流インピーダンス測定を行った結果、この分極性電極のインピーダンスは、50m Ω であった。

【0212】

〔実施例14〕 電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体及び分極性電極の製造(6)

〈活性炭の製造〉

石油の分解残渣油を熱処理して得たメトラー軟化点285℃のメソフェーズピッチを幅2mmのスリット中に直径0.2mmの紡糸孔を一行に1,000個有する口金を用いてメルトブロー紡糸してピッチ繊維を製造した。

【0213】

この紡出されたピッチ繊維を捕集部分が35メッシュのステンレス製金網で構成されたベルトの背面から吸引してベルト上に捕集した。得られたピッチ繊維のマット状物を空気中で平均昇温速度4℃/分で不融化处理を行い不融化繊維を得た。この不融化繊維を、窒素ガス中で700℃で炭化处理を行った後、高速回転ミルで平均粒径25 μ mになるように粉碎(ミルド化)した。

【0214】

この炭素繊維ミルドに質量比で2~4倍の水酸化カリウムを加え、均一に混合し、700℃で2~4時間、窒素雰囲気下でアルカリ賦活処理を行った。次いで、常温まで冷却した後、反応物をイソプロピルアルコール中に投入し、中性になるまで水洗し、乾燥した。

【0215】

その後、乾燥した炭素質材料をボールミルで粉碎して、累積平均粒径が2.4 μ mの活性炭を製造した。この活性炭の10Å以上の細孔の容積が70%であり、BET比表面積は90m²/gであった。

【0216】

＜分極性電極の作成＞

実施例 1 3 において活性炭（M S P 1 5）の代わりに上記活性炭を用いる以外は実施例 1 3 と同様にして分極性電極用バインダー組成物を作成し、同様に乾燥、硬化させて分極性電極を得た。この分極性電極をロールプレスすることによって、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の分極性電極が得られた。また、その時の分極性電極の密度は、 $1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。得られた電極を直径 $20\ \text{mm}$ に切り取り、同じく直径 $20\ \text{mm}$ の銅板 2 枚に $0.3\ \text{MPa}$ の圧力で挟み込み、周波数 $1\ \text{kHz}$ で交流インピーダンス測定を行った結果、この分極性電極のインピーダンスは、 $25\ \text{m}\Omega$ であった。この分極性電極の SEM 写真を図 - 1 に示す。

【0 2 1 7】

〔実施例 1 5〕 電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体及び分極性電極の製造（7）

実施例 1 4 において合成例 5 の熱可塑性ポリウレタン樹脂の代わりにポリフッ化ビニリデンを用いる以外は実施例 1 4 と同様にして分極性電極用バインダー組成物を作成し、同様に乾燥させて分極性電極を得た。この分極性電極をロールプレスすることによって、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の分極性電極が得られた。また、その時の分極性電極の密度は、 $1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。得られた電極を直径 $20\ \text{mm}$ に切り取り、同じく直径 $20\ \text{mm}$ の銅板 2 枚に $0.3\ \text{MPa}$ の圧力で挟み込み、周波数 $1\ \text{kHz}$ で交流インピーダンス測定を行った結果、この分極性電極のインピーダンスは、 $30\ \text{m}\Omega$ であった。

【0 2 1 8】

〔比較例 2〕 電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体及び分極性電極の製造（8）

実施例 1 4 において遊星型混合機を用いる代わりにプロペラ攪拌機を用い、 $200\ \text{rpm}$ で 2 時間混合する以外は実施例 1 4 と同様にして分極性電極用バインダー組成物を作成し、同様に乾燥させて分極性電極を得た。この分極性電極をロールプレスすることによって、厚さ $100\ \mu\text{m}$ の分極性電極が得られた。また、その時の分極性電極の密度は、 $1.0\ \text{g}/\text{cm}^3$ であった。得られた電極を直径 $20\ \text{mm}$ に切り取り、同じく直径 $20\ \text{mm}$ の銅板 2 枚に $0.3\ \text{MPa}$ の圧力で挟

み込み、周波数 1 k H z で交流インピーダンス測定を行った結果、この分極性電極のインピーダンスは、6 0 0 m Ω であった。この分極性電極の S E M 写真を図 2 に示す。

【 0 2 1 9 】

〔実施例 1 6〕 電気二重層キャパシタ (1)

実施例 1 4 の分極性電極を用いて、セパレータ基材 (ポリテトラフルオロエチレン) を一対の分極性電極間に介在させて、この電極構造体をアルミニウムラミネート外装袋に挿着した後、ラミネート外装袋内部を減圧し、ラミネート材と電極構造体とを密着させた後、ニードルで通した穴からテトラエチルアンモニウムテトラフルオロボレート $1 \text{ mol} / \text{kg}$ 溶解した炭酸プロピレン電解液を注液し、ラミネートを封止することにより、図 3 に示したラミネート型電気二重層キャパシタを作成した。

【 0 2 2 0 】

【発明の効果】

本発明によれば、高容量、高電流で作動でき、使用温度範囲が広く、高い安全性を有し、特にリチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池などとして好適な二次電池を得ることができる。

【 0 2 2 1 】

また、本発明によれば、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、使用温度範囲が広く、安全性に優れた電気二重層キャパシタを得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

実施例 1 4 で製造した炭素材料混合粉体の S E M 写真である。

【図 2】

比較例 2 で製造した炭素材料混合粉体の S E M 写真である。

【図 3】

本発明のラミネート型二次電池又は電気二重層キャパシタを示した断面図である。

【符号の説明】

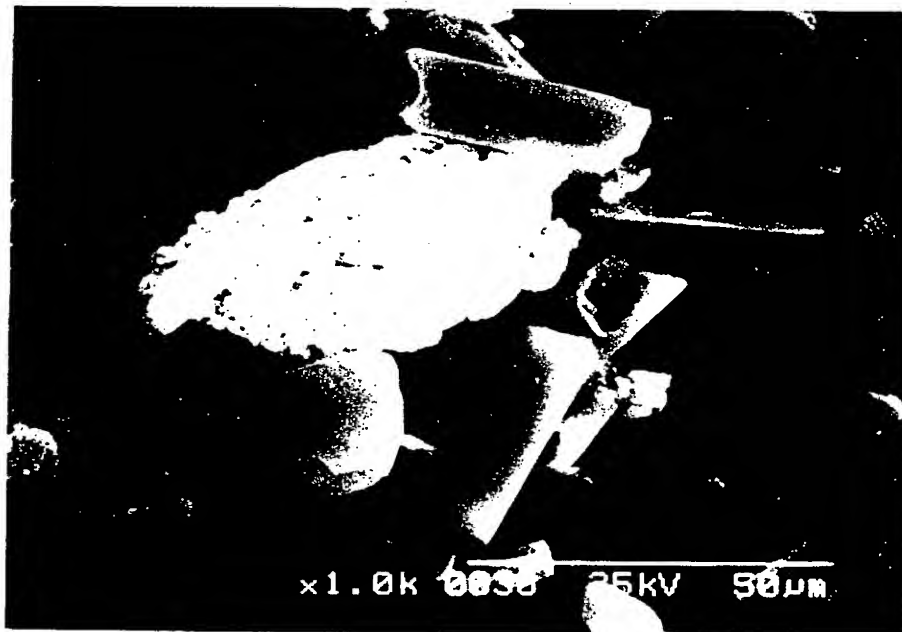
- 1 正極集電体
- 2 負極集電体
- 3 正極
- 4 負極
- 5 セパレータ
- 6 タブ
- 7 ラミネート外装袋

【書類名】 図面

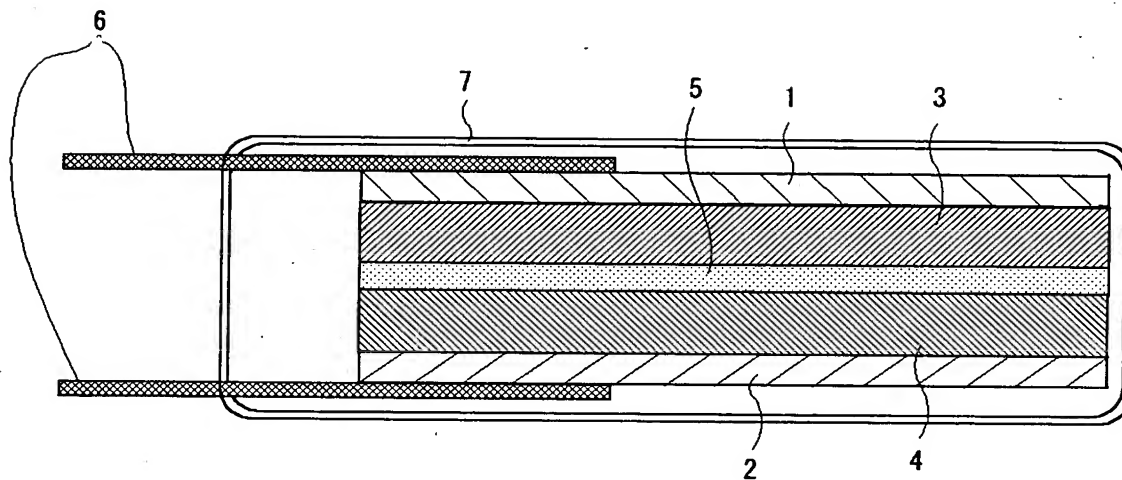
【図1】



【図2】



【図3】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用炭素材料混合粉体の周囲に平均粒径 $10\text{ nm} \sim 10\text{ }\mu\text{ m}$ の導電性粉末物質が付着してなる電池用活物質又は電気二重層キャパシタ用混合粉体、及び該混合粉体を用いて製造した電極、並びに電極で組み立ててなる二次電池及び電気二重層キャパシタ。

【効果】 本発明によれば、高容量、高電流で作動でき、使用温度範囲が広く、高い安全性を有し、特にリチウム二次電池及びリチウムイオン二次電池などとして好適な二次電池を得ることができる。

また、本発明によれば、出力電圧が高く、取り出し電流が大きく、使用温度範囲が広く、安全性に優れた電気二重層キャパシタを得ることができる。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004374]

1. 変更年月日 1993年 3月30日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都中央区日本橋人形町2丁目31番11号
氏 名 日清紡績株式会社